



UNIwersytet Jagielloński

ROBERT KRÓLICKI

**SOLWATACJA PREFERENCYJNA
KUMARYNY 153**

KRAKÓW 1998

Praca magisterska wykonana
w Zespole Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych UJ

Pragnę złożyć podziękowania

Panu dr hab. Włodzimierzowi Jarzębie
za całoroczną opiekę
i wszechstronną pomoc w realizacji pracy

Panu prof. dr hab. Janowi Najbarowi
za cenne uwagi

Pracownikom Zespołu
za miłą atmosferę

SPIS TREŚCI

Wstęp	4
1. Podstawy teoretyczne	5
1.1. Solwatacja	5
1.2. Skale polarności	8
1.3. Procesy relaksacyjne	11
1.4. Zjawisko solwatacji preferencyjnej	13
1.5. Model Bachszyjewa	14
1.6. Model Mazurenki	16
1.7. Model Suppana	18
1.8. Właściwości kumaryny 153	20
1.9. Oddziaływania kumaryna 153 - rozpuszczalnik	21
2. Metody doświadczalne	25
2.1. Widma absorpcji i fluorescencji	25
2.2. Kalibracja fluorymetru	26
2.3. Wydajności kwantowe fluorescencji	30
2.4. Czasy życia fluorescencji	32
3. Wyniki badań i dyskusja	35
3.1. Właściwości badanych substancji - obliczenia kwantowochemiczne dla stanu podstawowego	35
3.2. Widma absorpcyjne	37
3.3. Widma fluorescencyjne	41

3.4. Liczby solwatacyjne	44
3.5. Pomiary wydajności kwantowych fluorescencji.	48
3.6. Pomiary czasów życia fluorescencji.	50
4. Podsumowanie i wnioski.	59
5. Opis oprogramowania.	61
5.1. Program do wyznaczania krzywej czułości fluorometru.	61
5.2. Program liczący gęstość optyczną.	69
5.3. Program liczący pierwszy moment widma.	73
Streszczenie.	76
Literatura.	77

WSTĘP

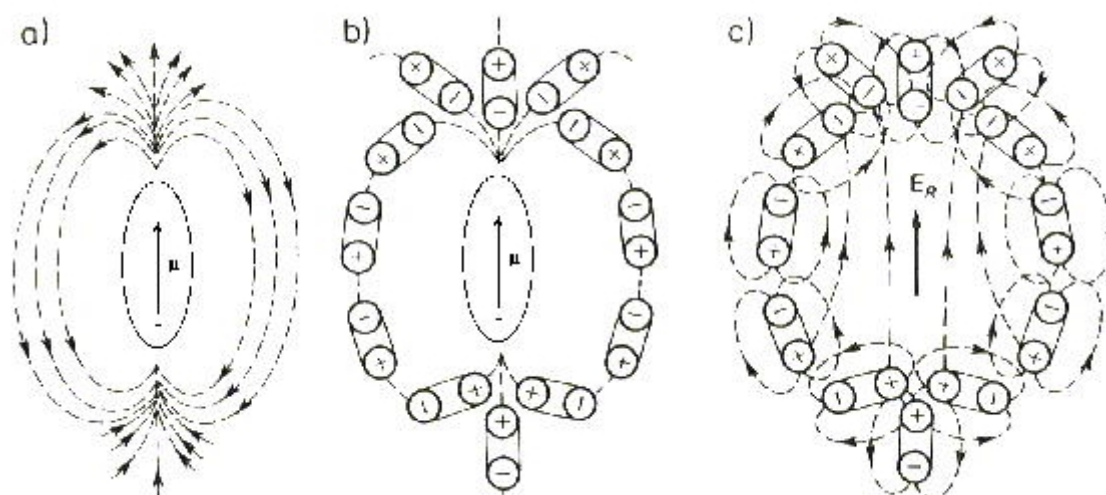
Zjawisko solwatacji oraz procesy z nim związane odgrywają bez wątpienia istotną rolę w przyrodzie. Układy, w których zaobserwowano to zjawisko można badać różnymi metodami, szczególnie ciekawe i wdzięczne wydają się jednak obserwacje lumineszujących molekuł barwników organicznych w rozpuszczalnikach oraz ich mieszaninach. Badaniom tym sprzyja szybki rozwój technik pomiarowych, dzięki którym natura zjawisk zachodzących w skali nano-, piko-, czy femtosekundowej (np. czasy życia fluorescencji, relaksacje molekuł rozpuszczalników, rekombinacje molekuł rozpuszczalników w otoczkach solwatacyjnych) staje się coraz bardziej zrozumiała [1, 2, 3].

W połowie lat sześćdziesiątych badając widma fluorescencji barwników w dwuskładnikowych układach rozpuszczalnikowych zaobserwowano zjawisko solwatacji preferencyjnej. Dobierając rozpuszczalniki w ten sposób, aby różniły się znacznie przenikalnościami dielektrycznymi, Kawski [13] zaobserwował wzbogacanie otoczki solwatacyjnej tworzącej się wokół polarnej molekuly barwnika cząsteczkami bardziej polarnej składowej. Już na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych Bachszyjew [14] i Mazurenko [15] podjęli się próby ilościowego opisu zjawiska. Jednak modele przez nich opracowane mają pewne ograniczenia, podobnie zresztą jak model opracowany piętnaście lat później przez Suppana [17]. Fakt, że zjawisko to nie jest dokładnie poznane czyni z niego interesujący temat badań, interesujący o tyle, że w przyrodzie raczej rzadko spotykamy się z czystymi substancjami.

PODSTAWY TEORETYCZNE

1.1 Solwatacja

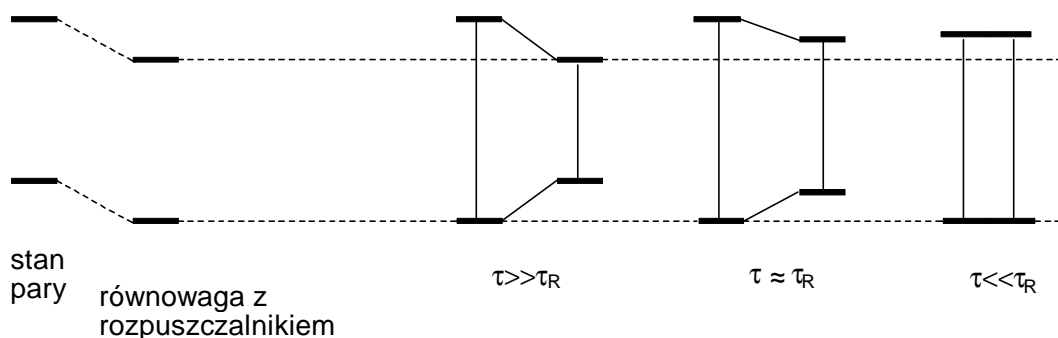
Zgodnie z regułą Stokesa, widmo fluorescencji jest przesunięte w stronę fal dłuższych względem widma absorpcji, co wynika z udziału drgań atomowych. Przejścia emisyjne zachodzą bowiem z najniższego poziomu oscylacyjnego stanu wzbudzonego, nadmiar energii oscylacyjnej przekazywany jest do otoczenia. Jeżeli badany układ jest rozrzedzonym gazem, zderzenia są mniej prawdopodobne i obserwuje się zależność natężenia światła fluorescencji od częstości światła wzbudzającego. W przypadku roztworów substancji luminezujących na widma absorpcyjne i emisyjne ma wpływ relaksacja cząsteczek rozpuszczalnika. Molekuły takich substancji znajdują się według Onsagera [4] w lokalnym polu reakcji, które jest funkcją pola elektrycznego wytworzonego przez rozpuszczalnik i właściwości dielektrycznych samych molekuł. Pole reakcji Onsagera wpływa na położenie pasm elektronowych, zarówno absorpcyjnych jak i emisyjnych, zmienia także moment przejścia, a co za tym idzie natężenie pasm. Model pola reakcji pokazujący tworzenie się pól elektrycznych w roztworach poglądowo przedstawił Liptay [5] (rys. 1.1). Rysunek 1.1a pokazuje cząsteczkę o momencie dipolowym μ w stanie pary. Wokół dipola wytwarza się pole elektryczne, jeżeli więc molekula znajduje się w polarnym roztworze, momenty dipolowe cząsteczek rozpuszczalnika będą się orientować zgodnie z polem wytworzonym przez molekułę (rys. 1.1b). Orientacji cząsteczek rozpuszczalnika towarzyszy przeciwnie działający ruch termiczny, ścisłej orientacji podlega więc tylko część cząsteczek. Zamrażając taki układ i usuwając z niego luminezującą molekułę pozostanie pusta wnęka otoczona spolaryzowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika, z których każda posiada moment



Rys. 1.1. Pole reakcji Onsagera wokół polarnej molekuly: a) w fazie gazowej, b) w ciekłym, polarnym rozpuszczalniku, c) po zamrożeniu molekuł rozpuszczalnika. (Na podstawie *Angew. Chem.* 1969, 81, 195).

dipolowy (trwały lub indukowany), co przedstawia rysunek 1.1c. W pustej wnęce nakładają się więc poszczególne pola elektryczne dipoli wytwarzając pole wypadkowe E_R które działa zgodnie z kierunkiem momentu dipolowego usuniętej molekuly. Pole reakcji Onsagera zależy więc od rodzaju i chwilowej orientacji cząsteczek rozpuszczalnika.

Na położenie i natężenie pasma elektronowego ma także wpływ pole reakcji w stanie wzbudzonym. Do opisu tego zjawiska wprowadza się układ czteropoziomowy [6] składający się z dwóch rodzajów poziomów: zrównoważonego (równowaga z rozpuszczalnikiem) i niezrównoważonego (Francka-Condon). Na rysunku 1.2 przedstawiono schemat poziomów energetycznych w stanie gazowym i w roztworze. Zgodnie z regułą Francka-Condon, w czasie absorpcji lub emisji cząsteczki rozpuszczalnika nie zmieniają swojej orientacji i położenia. Absorpcja światła prowadzi więc układ do wzbudzonego stanu Francka-Condon, w którym polaryzacja orientacji cząsteczek rozpuszczalnika jest taka sama jak w stanie podstawowym. Czasy życia fluorescencji τ są niekrótsze niż 10^{-9} s, czasy relaksacji oscylacyjnej cząsteczek rozpuszczalnika zawierają w przedziale $10^{-10} > \tau_R > 10^{-12}$ s. Zanim więc energia zostanie wyemitowana ze stanu wzbudzonego, ustali się równowaga pomiędzy emitującą molekułą



Rys. 1.2. Położenie poziomów elektronowych molekuly luminezującej w zależności od jej średniego czasu życia τ i czasu orientacyjnej relaksacji cząsteczek rozpuszczalnika, τ_R . (Na podstawie Kawski, A.; *Fotoluminescencja roztworów* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992).

a otoczeniem ($\tau \gg \tau_R$). Energia zużyta na ponowne uporządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika powoduje dodatkowe przesunięcie pasma emisji w kierunku czerwieni. Jeżeli moment dipolowy molekuly w stanie wzbudzonym μ_e jest większy niż w stanie podstawowym μ_g to obserwuje się dodatkowe silne przesunięcie pasma elektronowego w stronę fal dłuższych. Jeżeli natomiast spełniona jest relacja odwrotna, $\mu_g > \mu_e$ to pasmo fluorescencji przesuwa się ku czerwieni tylko względem pasma absorpcji, sama absorpcja zachodzi przy niższych długościach fal. Wiadomo, że czasy relaksacji oscylacyjnej silnie rosną z obniżaniem temperatury, czasy życia stanu wzbudzonego zależą tylko ni znacznie od temperatury, zatem obniżając temperaturę badanego układu obserwuje się przejście od jednego przypadku granicznego $\tau \gg \tau_R$ poprzez $\tau \approx \tau_R$ do drugiego $\tau \ll \tau_R$. W niskich temperaturach, dla zestalonych roztworów emisja następuje ze stanu FC.

Ograniczając dalsze rozważania do przypadku gdy $\mu_g < \mu_e$ i $\tau \gg \tau_R$ oraz uwzględniając jedynie przejścia typu $\pi - \pi^*$ można podać wzory opisujące przesunięcie pasma fluorescencji względem pasma absorpcji. Przesunięcia takie w ogólnym przypadku opisuje zależność:

$$h\nu_F - h\nu_A = m \cdot F(\epsilon, n, A) + const \quad 1.1$$

gdzie m jest czynnikiem opisującym zmiany momentów dipolowych podczas przejścia elektronowego, F jest funkcją zależną od przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika

ϵ , jego współczynnika załamania światła n oraz od kształtu wnęki A , w której znajduje się fluoryzująca molekula. Stała w tym wzorze jest niezależna od rodzaju rozpuszczalnika i opisuje normalne stokesowskie przesunięcie widma fluorescencji względem widma absorpcji. W zależności od poziomu dokonanych przybliżeń otrzymuje się różne wyrażenia na faktor pola reakcji Onsagera F . W przypadku uwzględnienia jedynie liniowego efektu Starka, opierając się na układzie czteropoziomowym, Mac Rae [7] otrzymał następujące wyrażenie na faktor pola reakcji:

$$F = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad 1.2$$

Uwzględniając udział kwadratowego efektu Starka dostaje się następujące wyrażenie na faktor F [8, 9]:

$$F = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad 1.3$$

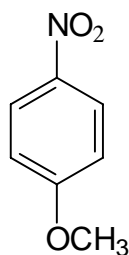
Jeżeli zaniedbać polaryzowalność molekuly, faktor F opisuje zależność Lipperta [10]:

$$F = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 2} \quad 1.4$$

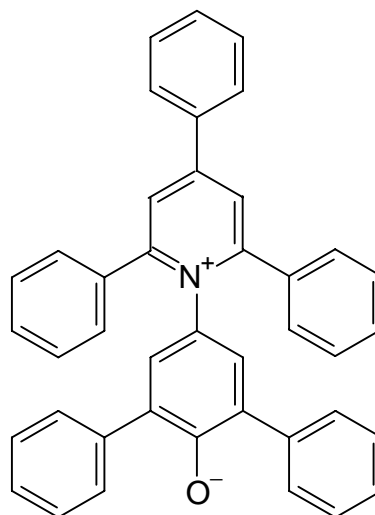
Wielkość F można uznać za miarę polarności rozpuszczalnika. Warto podkreślić, że według przedstawionej powyżej teorii przesunięcie $\Delta\nu_{A,F}$ liniowo zależy od faktora pola reakcji. Doświadczenie pokazuje jednak, że w przypadku gdy mamy do czynienia z rozpuszczalnikami wykazującymi wyższe niż dipolowy momenty elektryczne, lub tworzącymi wiązania wodorowe, przesunięcie $\Delta\nu_{A,F}$ zmienia się nieliniowo ze zmianą F . Dzieje się tak dlatego, że model Onsagera nie uwzględnia całego szeregu bardziej subtelnych oddziaływań jak np. oddziaływania dyspersyjne czy wymienione wcześniej oddziaływania multipolowe i wiązania wodorowe. Jak do tej pory lepsze wyobrażenie o polarności rozpuszczalnika dają empiryczne skale polarności, chociażby betainowa skala E_T^N czy też oparta o 4-metoksyitrobenzen skala π^* .

1.2. Skale polarności

Jak wspomniano wcześniej, polarność rozpuszczalnika można wyrazić poprzez wielkość F będącą funkcją jego przenikalności dielektrycznej i współczynnika załamania światła. Funkcja ta w większym lub mniejszym stopniu opisuje zdolności solwatacyjne rozpuszczalników, postać jej nierzadko bywa skomplikowana lub niemożliwa do wyznaczenia. Ogólnie rzecz biorąc funkcja F uwzględnia w sposób przybliżony oddziaływania Van der Waalsa: dipol-dipol, dipol-dipol indukowany i dyspersyjne. Jak do tej pory zdolności solwatacyjne rozpuszczalników lepiej opisują empiryczne skale polarności. Ostatnio szczególnie dużą popularność zdobyły sobie skale π^* i E_T^N .



4-metoksynitrobenzen



Betaina (barwnik Reicharda)

Skala π^* [11] opracowana została w oparciu o 4-metoksynitrobenzen. Położenie pasma elektronowego (absorpcyjnego i emisyjnego) tej cząsteczki silnie zależy od właściwości rozpuszczalnika. Cząsteczka wykazuje dodatni solwatochromizm i jej widmo absorpcyjne (przejście $\pi - \pi^*$) przesuwa się od wartości 34120 cm^{-1} dla cykloheksanu do 31720 cm^{-1} dla dimetylosulfoksydu (DMSO). Polarność rozpuszczalnika S definiuje się w oparciu o skalę π^* następująco:

$$\pi^*(S) = \frac{\nu(S) - \nu(c - C_6H_{12})}{\nu(DMSO) - \nu(c - C_6H_{12})} = \frac{\nu(S) - 34120}{2400} \quad 1.5$$

We wzorze tym $\nu(S)$, $\nu(DMSO)$, $\nu(c - C_6H_{12})$ oznaczają położenia maksimumów pasm 4-metoksynitrobenzenu odpowiednio dla badanego rozpuszczalnika, DMSO i cykloheksanu. Z zależności tej wynika, że najmniej polarną substancją przewidzianą przez skalę jest cykloheksan, najbardziej zaś DMSO. Znane są jednak substancje o ujemnych wartościach $\pi^*(S)$ np. π^* (perfluoroheksan) = -0.48.

Inną skalą opisującą polarność rozpuszczalników jest oparta o betainę skala $E_T(30)$ i jej unormowany wariant tzw. skala E_T^N [12]. Betaina wykazuje ujemny solwatochromizm, pasmo absorpcyjne (przejścia $\pi - \pi^*$ i ICT) przesuwają się w kierunku fal krótszych. Skalę unormowano w ten sposób, że dla tetrametylosilanu (TMS) przyjmuje wartość 0.0 dla wody natomiast wartość 1.0:

$$E_T^N = \frac{E_T(S) - E_T(TMS)}{E_T(H_2O) - E_T(TMS)} = \frac{E_T(S) - 30.7}{32.4} \quad 1.6$$

We wzorze tym $E_T(S)$ oznacza molową energię przejścia elektronowego betainy (maksimum pasma) w badanym rozpuszczalniku, mierzoną w kilokaloriach na mol w temperaturze 25 °C pod ciśnieniem normalnym:

$$\begin{aligned} E_T(30)(kcal \cdot mol^{-1}) &= \\ &= hc\nu_{\max} N_a = (2.8591 \cdot 10^{-3})\nu_{\max} (cm^{-1}) \\ &= 28591 / \lambda_{\max} (nm) \end{aligned} \quad 1.7$$

Im większa jest polarność rozpuszczalnika tym większe są wartości $E_T(30)$ i E_T^N .

Warto dodać, że skale π^* i E_T^N różnie traktują wiązanie wodorowe, co wynika ze sposobu ich zdefiniowania. Proste alkohole są według skali E_T^N bardziej polarne od DMSO (E_T^N przyjmuje wartości 0.546 ÷ 0.762 i 0.444 odpowiednio dla alkoholi i DMSO), podczas gdy w skali π^* polarność prostych alkoholi zawiera się w przedziale 0.47 ÷ 0.60.

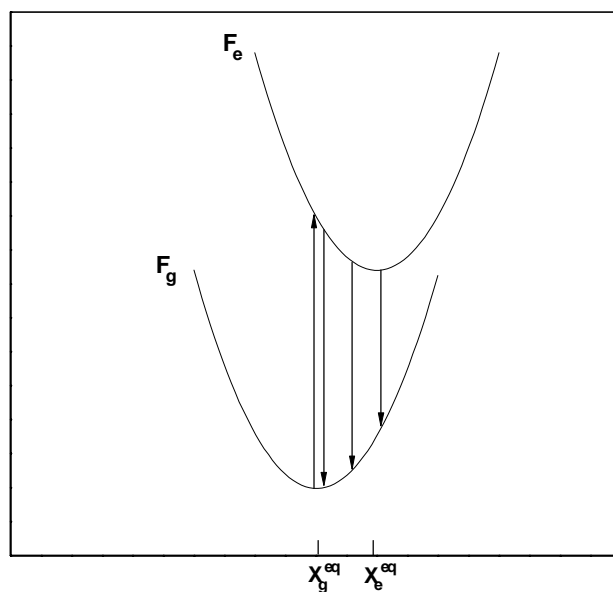
1.3 Procesy relaksacyjne

Procesy relaksacji polarnych cząsteczek rozpuszczalnika w otoczkach solwatacyjnych molekuł przejawiają się batochromowym przesunięciem widm fluorescencji dla czasów coraz dalszych od momentu wzbudzenia (jeżeli molekula ma w stanie wzbudzonym większy moment dipolowy niż w podstawowym). Wzbudzenie równowagowego stanu podstawowego powoduje w pierwszej chwili powstanie nierównowagowego stanu wzbudzonego (rys. 1.3). Relaksacje cząsteczek rozpuszczalnika, które przywracają wzbudzonemu układowi stan równowagi bada się rejestrując czasowo rozdzielone widma fluorescencji. Do opisu tego procesu wprowadza się empiryczną funkcję $C(t)$:

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad 1.8$$

gdzie $\nu(0), \nu(t), \nu(\infty)$ oznaczają odpowiednio częstotliwości maksimów pasm fluorescencji bezpośrednio po wzbudzeniu, po czasie t od momentu wzbudzenia i po czasie potrzebnym do przywrócenia układowi stanu równowagi. Zgodnie z modelem kontinuum dielektrycznego Onsagera dynamika procesu solwatacji wyrażająca się funkcją $C(t)$ zmienia się w sposób eksponencjalny ze stałą czasową τ_l daną w przybliżeniu:

$$\tau_l \approx \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0} \tau_D \quad 1.9$$



Rys 1.3. Nierównowagowa energia swobodna F w funkcji natychmiastowej polaryzacji rozpuszczalnika X dla stanu podstawowego (g) i wzbudzonego (e). W tym przypadku dla wzbudzonej molekuly wartość polaryzowalności rozpuszczalnika w stanie równowagi X_e^{eq} jest większa niż w przypadku molekuly w stanie podstawowym X_g^{eq} , ponieważ $\mu_e > \mu_g$ (Na podstawie *Adv. Photochem.* **1990**, 15, 1).

wielkość τ_l jest podłużnym czasem relaksacji, ϵ_∞ to przenikalność elektryczna dielektryka, którą osiąga on dla nieskończenie dużych (w porównaniu z szybkością relaksacji dipoli) częstości pola elektrycznego, ϵ_0 jest statyczną przenikalnością dielektryczną, natomiast τ_D jest czasem relaksacji dielektrycznej. Jak podają autorzy monografii [1], funkcja $C(t)$ zanika według ogólnego równania:

$$C(t) = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-t / \tau_{Fi}) \quad 1.10$$

przy czym

$$\tau_{Fi} = \frac{2\varepsilon_{\infty i} + \varepsilon_c}{2\varepsilon_{0i} + \varepsilon_c} \tau_{Di} \approx \tau_{li} \quad 1.11$$

i amplituda

$$a_i \approx \frac{\varepsilon_{0i} - \varepsilon_{\infty i}}{(2\varepsilon_{\infty i} + \varepsilon_c)(2\varepsilon_{0i} + \varepsilon_c)} \quad 1.12$$

We wzorach tych ε_c oznacza przenikalność dielektryczną wnęki, w której umieszczona jest fluoryzująca molekula ($\varepsilon_c \approx 0$).

Badania tego typu stały się możliwe dopiero po wprowadzeniu w połowie lat osiemdziesiątych ultraszybkich układów pomiarowych z rozdzielczością czasową rzędu najpierw piko-, a później nawet femtosekund. W układach takich lampę błyskową (generującą impulsy o szerokości czasowej 10^{-9} s) zastąpiono laserami impulsowymi dającymi błysk trwający $10^{-12} \div 10^{-15}$ sekundy.

1.4 Zjawisko solwatacji preferencyjnej

Jednym z ważniejszych efektów rozpuszczalnikowych jest tworzenie się otoczek solwatacyjnych. Tworzenie się takich otoczek zaobserwowano m.in. badając roztwory polarnych, fluoryzujących molekuł w mieszaninach rozpuszczalników różniących się znacznie przenikalnością dielektryczną. Badając absorpcję i fluorescencję 4-aminofталimidu w mieszaninie benzenu i metanolu Kawski [13] zaobserwował nieregularne przesunięcia pasm elektronowych w miarę zwiększania stężenia polarnej składowej w mieszaninie. Efekt ten jest najsilniejszy dla niskich stężeń polarnego składnika i dalsze zwiększanie jego stężenia powoduje już tylko nieznaczne przesunięcie pasm. Ponieważ moment dipolowy 4-aminofталimidu w stanie podstawowym jest mniejszy niż w stanie wzbudzonym ($\mu_g=11.7$ C·m., $\mu_e=22.7$ C·m.) przesunięcia pasm absorpcji są mniejsze niż przesunięcia pasm fluorescencji. Powyższe obserwacje świadczą o tworzeniu się otoczki solwatacyjnej wokół fluoryzującej molekuly,

składającej się z cząsteczek o wyższej przenikalności dielektrycznej (w tym przypadku z metanolu).

Chociaż zjawisko to zostało zaobserwowane już przeszło trzydzieści lat temu sama jego natura nie została jeszcze w pełni wyjaśniona, natomiast przejawia się ono na wiele sposobów (m.in. wspomniane wcześniej nieregularne przesunięcia pasm absorpcji i emisji, zmiana wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji). Próby ilościowego opisu solwatacji preferencyjnej podjęli się Bachszyjew, Mazurenko i Suppan, modele zjawiska opracowane przez tych autorów opisane są poniżej.

1.5 Model Bachszyjewa

W 1970 roku Bachszyjew wraz ze współpracownikami opracował model umożliwiający ustalenie składu mieszaniny rozpuszczalników (polarny + niepolarny) wokół solwatowanej fluoryzującej molekuly [14]. Autorzy publikacji podali ogólny wzór opisujący przesunięcia pasm absorpcji i fluorescencji w ciekłych roztworach względem przesunięć pasm w fazie gazowej:

$$hc\Delta v^{A,F} = hc(v_{r-r}^{A,F} - v_{gaz}^{A,F}) = m^{A,F} \left[\frac{2n_l^2 + 1}{n_l^2 + 2} \left(\frac{\epsilon_l - 1}{\epsilon_l + 2} - \frac{n_l^2 - 1}{n_l^2 + 2} \right) + r_1^{A,F} \frac{2n_l^2 + 1}{n_l^2 + 2} \frac{n_l^2 - 1}{n_l^2 + 2} + r_2^{A,F} \frac{n_l^2 - 1}{n_l^2 + 2} \right] = m^{A,F} \cdot F^{A,F}(\epsilon_l, n_l) \quad 1.13$$

gdzie $F^{A,F}$ jest faktorem lokalnego pola reakcji Onsagera odpowiednio dla absorpcji i fluorescencji, zależnym od lokalnej przenikalności dielektrycznej ϵ_l i lokalnego współczynnika załamania światła n_l wokół badanej molekuly; $m^{A,F}$ i $r_{1,2}^{A,F}$ są czynnikami zależnymi od jej właściwości, przy czym

$$m^A = \frac{\mu_g(\mu_e - \mu_g)}{2\pi\epsilon_0 a^3} \quad \text{i} \quad m^F = \frac{\mu_e(\mu_e - \mu_g)}{2\pi\epsilon_0 a^3} \quad 1.14$$

a jest promieniem kulistej wnęki Onsagera. Bachszyjew zaproponował wybór takich dwóch niepolarnych (I) i polarnych (II) rozpuszczalników, których współczynniki załamania światła są prawie jednakowe (np. n-heptan i n-butanol, $n_I \approx n_{II} \approx n = 1.39$), natomiast przenikalności dielektryczne znacznie się różnią ($\epsilon_I = 1.198$, $\epsilon_{II} = 17.750$). Molekuły tych rozpuszczalników mają podobne promienie ($r_I \approx r_{II} \approx r = 3.7 \div 3.8 \cdot 10^{-10}$ m.). Wyrażenie opisujące przesunięcia maksimum pasm absorpcji i fluorescencji mieszaniny (I + II) względem przesunięć maksimum tychże pasm w pojedynczym niepolarnym rozpuszczalniku przyjmuje postać:

$$hc\delta\nu^{A,F} = hc(\Delta\nu_{I+II}^{A,F} - \Delta\nu_I^{A,F}) = m^{A,F} (F^{A,F}(\epsilon_I, n_I) - F^{A,F}(\epsilon_I, n_I)) \quad 1.15$$

uwzględniając fakt, że w badanym układzie $n_I \approx n_{II} \approx n$ można napisać:

$$hc\delta\nu^{A,F} = m^{A,F} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon_I - 1}{\epsilon_I + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad 1.16$$

Na podstawie wzoru 1.16 znając przesunięcia maksimum pasm absorpcji i fluorescencji można wyliczyć wartość lokalnej przenikalności dielektrycznej ϵ_I w otoczce solwatacyjnej. Średni stopień zapełnienia otoczki solwatacyjnej molekułami polarnymi (II) θ_{II} , definiuje się w następujący sposób:

$$\theta \equiv \theta_{II} = \frac{z_{II}}{z_I + z_{II}} = 1 - \theta_I \quad 1.17$$

gdzie z_I i z_{II} są odpowiednio średnimi liczbami molekuł rozpuszczalników I i II w pierwszej sferze koordynacyjnej (w otoczce solwatacyjnej). Zakładając addytywny udział w przenikalności dielektrycznej poszczególnych składników Bachszyjew przyjął, że:

$$\epsilon_I = \epsilon_I \theta_I + \epsilon_{II} \theta_{II} \quad 1.18$$

Stąd średni stopień zapełnienia pierwszej sfery koordynacyjnej dany jest zależnością:

$$\theta = \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_I}{\varepsilon_{II} - \varepsilon_I} \quad 1.19$$

Model Bachszyjewa oparty jest na koncepcji lokalnego pola reakcji Onsagera, zawiera więc w sobie wszelkie jego niedoskonałości. Oprócz tego, jeżeli współczynniki załamania światła i rozmiary cząsteczek rozpuszczalników wchodzących w skład badanego układu różnią się od siebie, nie można stosować równań 1.16 i 1.18.

1.6 Model Mazurenki

Kolejnym modelem opisującym zjawisko solwatacji preferencyjnej jest model wprowadzony na początku lat siedemdziesiątych przez Mazurenkę [15]. Opiera się on na następujących założeniach:

- Rozpuszczalnik mieszany (polarny plus niepolarny) traktuje się jako prosty model klatkowy.
- Otoczka solwatacyjna badanej cząsteczki o objętości V składa się z N_m komórek, które wypełnione są N polarnymi i N' niepolarnymi molekułami rozpuszczalnika ($N_m = N + N'$).
- Wymiana niepolarniej molekule rozpuszczalnika na polarną w każdej z N_m komórek prowadzi do zysku jednakowej energii; w ekstremalnym wypadku wyłącznie polarnych molekuł rozpuszczalnika energia orientująca wyznaczona jest przez N_m polarnych molekuł (energie oddziaływań indukcyjnych i dyspersyjnych mogą być w przybliżeniu rozważane jako niezależne od rodzaju rozpuszczalnika).

Mazurenko przyjął również, że rozkład prawdopodobieństwa zapelnienia komórek polarnymi $\theta_{A,F}$ lub niepolarnymi $(1 - \theta_{A,F})$ molekułami w stanie równowagi, dany jest za pomocą rozkładu dwumianowego

$$\Phi^{eq}(N) = \frac{N_m!}{N!(N_m - N!)} \theta_{A,F}^N (1 - \theta_{A,F})^{N_m - N} \quad 1.20$$

przy czym

$$\frac{\theta_{A,F}}{1 - \theta_{A,F}} = \frac{x}{1 - x} \exp\left(-\frac{W_{m(g,e)}}{N_m} \frac{1}{kT}\right) \quad 1.21$$

gdzie W_m jest minimalną wartością swobodnej energii oddziaływania orientującego odpowiadającą wypełnieniu N_m komórek polarnymi molekułami rozpuszczalnika, x - stężeniem molowym polarnej składowej. Wielkość $\theta_{A,F} = \frac{\langle N \rangle}{N_m}$ wyznacza się ze wzoru przybliżonego:

$$\theta_{A,F} = \frac{v_{A,F}^I - v_{A,F}^{I+II}}{v_{A,F}^I - v_{A,F}^{II}} \quad 1.22$$

lub ściślej z [16]

$$\theta_{A,F} = \frac{(n^2 + 2)(v_{A,F}^I - v_{A,F}^{I+II})}{(\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)(3m_{3,4}(2n^2 + 1) - (n^2 + 2)^2(v_{A,F}^I - v_{A,F}^{I+II}))} \quad 1.23$$

W równaniach 1.22 i 1.23 $v_{A,F}^I$, $v_{A,F}^{II}$ i $v_{A,F}^{I+II}$ oznaczają odpowiednio liczby falowe maksimum pasm badanej cząsteczki w niepolarnym, polarnym i mieszanym rozpuszczalniku. Równanie 1.21 można przedstawić w postaci logarytmicznej

$$\ln \frac{\theta_{A,F}}{1 - \theta_{A,F}} = \ln \frac{x}{1 - x} + \gamma_{A,F} \quad 1.24$$

gdzie

$$\gamma_{A,F} = -\frac{W_{m(g,e)}}{N_m} \frac{1}{kT} = -\frac{\Delta W_{m(g,e)}}{kT} \quad 1.25$$

(wskaźniki g i e dotyczą stanów podstawowego i wzbudzonego). Liczbę solwatacyjną można obliczyć z następującego wzoru:

$$N_m = \frac{hc(v_F^I - v_F^{II} + v_A^I - v_A^{II})}{2kT(\gamma_F - \gamma_A)} \quad 1.26$$

Za pomocą równań (1.24) i (1.26) wyznacza się średnią swobodną energię oddziaływania orientującego na jedną molekułę w otoczce solwatacyjnej $\Delta W_{m(g,e)} = W_{m(g,e)}/N_m$ i liczbę solwatacyjną N_m , tj. liczbę molekuł rozpuszczalnika, które wzajemnie oddziałują z badaną cząsteczką.

Wadą modelu jest nieuwzględnienie wiązań wodorowych. Wystarczy bowiem wyobrazić sobie dowolną molekułę zdolną do tworzenia wiązań wodorowych w klatce rozpuszczalnika, który również tworzy takie wiązania. Wtedy wymiana niepolarniej cząsteczki rozpuszczalnika na polarną w pobliżu miejsca, w którym może utworzyć się wiązanie nie jest energetycznie równoznaczne wymianie w miejscu, gdzie takie wiązanie się nie tworzy. Nie jest zatem spełnione trzecie założenie Mazurenki, które zakłada taką równowagę.

1.7 Model Suppana

Trzecim sposobem opisu zjawiska solwatacji preferencyjnej jest model opracowany w połowie lat osiemdziesiątych przez Suppana [17]. Punktem wyjścia do opracowania tej teorii stał się również model Onsagera.

Wiadomo, że energia oddziaływań dipolowych może być opisana następującą (przybliżoną) zależnością:

$$E = \frac{-\mu^2 f(\epsilon)}{8\pi\epsilon_0 a^3} \quad 1.27$$

gdzie μ jest momentem dipolowym badanej molekuly, a^3 objętością, natomiast $f(\epsilon)$ to polarność rozpuszczalnika dana na ogół funkcją Onsagera:

$$f(\epsilon) = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad 1.28$$

W przypadku mieszanin rozpuszczalników polarnych (P) i niepolarnych (N) na jedną molekułę substancji rozpuszczonej powinna działać energia proporcjonalna do efektywnej funkcji Onsagera:

$$f(\epsilon_m) = x_N f(\epsilon_N) + x_P f(\epsilon_P) \quad 1.29$$

gdzie x_P i x_N to ułamki molowe składowej odpowiednio polarnej i niepolarnej. W praktyce, zjawisko solwatacji preferencyjnej powoduje odchylenia od przedstawionej powyżej liniowej zależności. Wokół solwatowanej molekuly powstaje otoczka solwatacyjna o innym składzie niż reszta rozpuszczalnika, opisana nowymi uławkami molowymi: y_P i y_N . Oznaczając $X = x_P / x_N$ i $Y = y_N / y_P$ Suppan proponuje opisać te zmiany funkcją eksponencjalną (warto zwrócić uwagę na podobieństwo do równania 1.21):

$$Y = X e^{-Z} \quad 1.30$$

Uwzględniając zależności termodynamiczne oraz fakt, że większość (ponad 90%) energii oddziaływania pomiędzy pojedynczymi molekułami rozpuszczonej substancji a molekułami rozpuszczalnika przypada na pierwszą powłokę solwatacyjną (*Single Shell Approximation*) indeks solwatacji preferencyjnej Z możemy opisać zależnością:

$$Z = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{C\mu^2 M \Delta f(\epsilon)_{N,P}}{2\pi RT \delta r^6} \quad 1.31$$

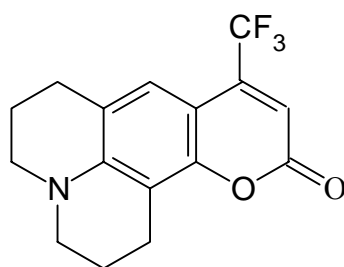
We wzorze tym $\Delta f(\epsilon)_{N,P} = f(\epsilon_P) - f(\epsilon_N)$, C jest stałą numeryczną, M to średnia masa molowa cząsteczek N i P , T - temperatura, δ jest natomiast średnią gęstością obu składników rozpuszczalnika. Zmodyfikowana energia oddziaływania, E_{SSA} i efektywna funkcja Onsagera $f(\epsilon)_{ef}$ wyprowadzona przez Suppana przyjmuje teraz postać

$$E_{SSA} = -\frac{\mu_M^2}{8\pi\epsilon_0 a^3} f(\epsilon)_{ef} = -\frac{\mu_M^2}{8\pi\epsilon_0 a^3} [f(\epsilon_N) + (1 + Xe^{-Z})^{-1} \Delta f(\epsilon)_{N,P}] \quad 1.32$$

Efekty ostatnio wykonanych pomiarów dla kumaryny 153 w układzie heksan - etanol [18] pokazują jednak, że model opracowany przez Suppana nie jest zbyt dokładny. Ze wzoru 1.31 nie wynika bowiem zależność stężeniowa indeksu solwatacji preferencyjnej Z , a taką właśnie zależność zaobserwowali autorzy publikacji (Z zmniejsza się ze wzrostem ułamka molowego polarnej składowej od 4.0 do 2.5 i 4.0 do 0.5 odpowiednio dla fluorescencji i absorpcji, podczas gdy wartość Z obliczona ze wzoru 1.31 to 2.38).

1.8 Właściwości kumaryny 153

Substancją dobrze nadającą się do badań zjawiska solwatacji preferencyjnej jest silnie fluoryzujący barwnik organiczny, 2,3,6,7-tetrahydro-9-(trifluorometyl)-1H,5H,11H-[1] benzopirano [6,7,8,ij]quinolizyn-11-on, tzw. kumaryna 153 (C153).



Kumaryna 153

Promień molekuly jest równy $3.9 \cdot 10^{-10}$ m [18] (wyznaczono go opisując na cząsteczce sześciian i przyjmując, że promień molekuly to promień kuli o objętości równej objętości opisanego sześcianu). Obliczenia *ab initio* [19] pokazują, że moment dipolowy C153 dla stanu podstawowego wynosi 6.98 D (6.55 D wyznaczony doświadczalnie dla dioksanu [20]) moment dipolowy dla stanu wzbudzonego S_1 wyznaczony metodą *MNDO-CI* jest

równy 14.9 D. Populacje ładunków na poszczególnych atomach pozwalają stwierdzić, że wektor momentu dipolowego po wzbudzeniu zmienia swój kierunek o 23°. Położenie pasm absorpcji i fluorescencji C153 silnie zależy od polarności rozpuszczalnika [19, 21]; czasy życia i wydajności kwantowe fluorescencji, a także stałe radiacyjne zaniku emisji zmieniają się w zależności od polarności stosowanego rozpuszczalnika [22].

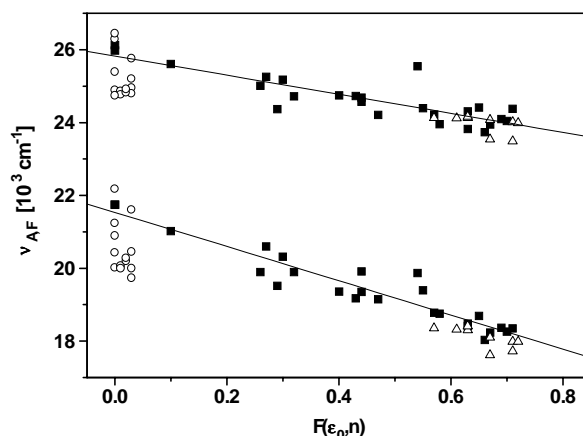
1.9. Oddziaływania kumaryna 153 - rozpuszczalnik

Widma absorpcyjne i emisyjne kumaryny 153 zostały zarejestrowane dla dużej ilości rozpuszczalników [19, 21]. W rozdziale tym zostaną krótko omówione położenia tych widm w funkcji różnych skal polarności: danej równaniem 1.2 skali $F(\epsilon_0, n)$, a także skal π^* , E_T^N .

Rysunek 1.4 przedstawia zależność położenia pierwszego momentu pasm absorpcji i fluorescencji (równanie 1.33, gdzie ν oznacza częstość a I odpowiadającą jej intensywność) kumaryny 153 od polarności rozpuszczalnika opisanej funkcją $F(\epsilon_0, n)$.

$$\nu = \frac{\sum_{i=1}^n I_i \nu_i}{\sum_{i=1}^n \nu_i} \quad 1.33$$

Na rysunku rozróżnione są rozpuszczalniki: proste polarne, aromatyczne o bliskim zera momencie dipolowym lub rozpuszczalniki o wyższych niż dipolowy momentach elektrycznych i rozpuszczalniki tworzące wiązania wodorowe. Widać wyraźne odstępstwa od liniowości dla rozpuszczalników drugiej grupy i niektórych prostych polarnych. Spowodowane jest to nieuwzględnieniem przez skalę $F(\epsilon_0, n)$ polaryzowalności, którą cechują się związki aromatyczne (polaryzowalny układ π -elektronowy) i wyższych momentów dipolowych (np. moment kwadrupolowy dla krzesłkowej konformacji dioksanu).

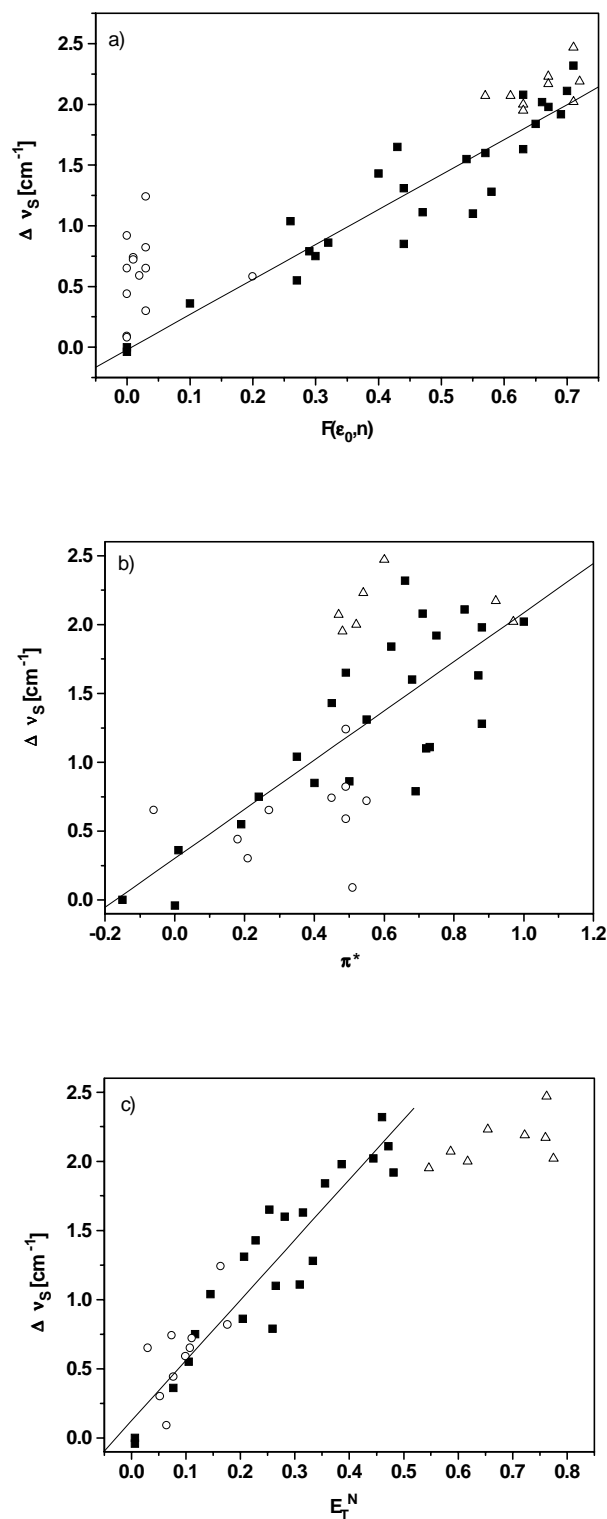


Rys. 1.4. Zależność położenia pasm absorpcji i fluorescencji (pierwszy moment) C153 w funkcji skali polarności $F(\epsilon_0, n)$. Kwadraty oznaczają rozpuszczalniki proste polarne, kółka rozpuszczalniki niepolarne aromatyczne o bliskim zera momencie dipolowym lub rozpuszczalniki o wyższych niż dipolowy momentach elektrycznych, trójkąty rozpuszczalniki tworzące wiązania wodorowe. Proste dopasowano do rozpuszczalników prostych polarnych, ze współczynnikami korelacji $R=0.85$ dla absorpcji i $R=0.95$ dla fluorescencji. (Na podstawie *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10337.)

Obok zależności statycznych warto rozważyć również zależności dynamiczne, których miarą jest tzw. dynamiczne przesunięcie stokesowskie:

$$\Delta v_s = v(0) - v(\infty) \quad 1.34$$

gdzie $v(0)$ to pierwszy moment widma bezpośrednio po wzbudzeniu, $v(\infty)$ jest statycznym widmem fluorescencji C153. Bezpośrednio po wzbudzeniu mamy do czynienia jedynie z polaryzacją elektronową. Nierównowagowy stan wzbudzony powraca do stanu równowagowego poprzez reorientację molekuł rozpuszczalnika oraz zachodzącą po dłuższym czasie dyfuzyjną relaksację rozpuszczalnikową. Rysunek 1.5 przedstawia dynamiczne przesunięcie stokesowskie widm fluorescencji w funkcji skal polarności: $F(\epsilon_0, n)$ (a), π^* (b), E_T^N (c).



Rys. 1.5. Zależność dynamicznego przesunięcia stokesowskiego C153 w funkcji skal polarności $F(\epsilon_0, n)$ (a), π^* (b), E_T^N (c). Kwadraty oznaczają rozpuszczalniki proste polarne, kółka rozpuszczalniki niepolarne aromatyczne o bliskim zera momencie dipolowym lub rozpuszczalniki o wyższych niż dipolowy momentach elektrycznych, trójkąty rozpuszczalniki tworzące wiązania wodorowe. (Na podstawie *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10337).

Z rysunku widać, że skala $F(\epsilon_0, n)$ nie uwzględnia zależności dynamicznych dla rozpuszczalników aromatycznych nie posiadających trwałego momentu dipolowego lub posiadających wyższe momenty elektryczne. Skala π^* raczej słabo koreluje z Δv_S (współczynnik korelacji równy 0.73 po odrzuceniu rozpuszczalników z wiązaniem wodorowym). Skala E_T^N stosunkowo dobrze opisuje dynamikę procesów relaksacji dla rozpuszczalników niepolarnych i aromatycznych nie posiadających trwałego momentu dipolowego, słabo dla rozpuszczalników z wiązaniem wodorowym (współczynnik korelacji po odrzuceniu rozpuszczalników z wiązaniem wodorowym równy 0.92).

Podsumowując można powiedzieć, że zachowanie się kumaryny 153 w różnych rozpuszczalnikach stosunkowo dobrze opisuje:

- skala $F(\epsilon_0, n)$; jeżeli rozpuszczalnikiem jest substancja prosta polarna (np. acetonitryl), aromatyczna ale obdarzona trwałym momentem dipolowym (np. nitrobenzen) lub substancja wykazująca tendencję do tworzenia wiązań wodorowych (np. metanol);
- skala E_T^N ; jeżeli rozpuszczalnikiem jest substancja prosta polarna, aromatyczna obdarzona trwałym momentem dipolowym albo aromatyczna o bliskim zera momencie dipolowym (np. heksafluorobenzen) lub substancja posiadająca wyższe momenty elektryczne (np. dioksan);

Skala π^* uwzględnia w sposób orientacyjny (co do kierunku zmian) wszystkie typy oddziaływań.

W tabeli I zebrano właściwości rozpuszczalników stosowanych do eksperymentów (opis w części doświadczalnej). Dane zaczerpnięto z literatury [21].

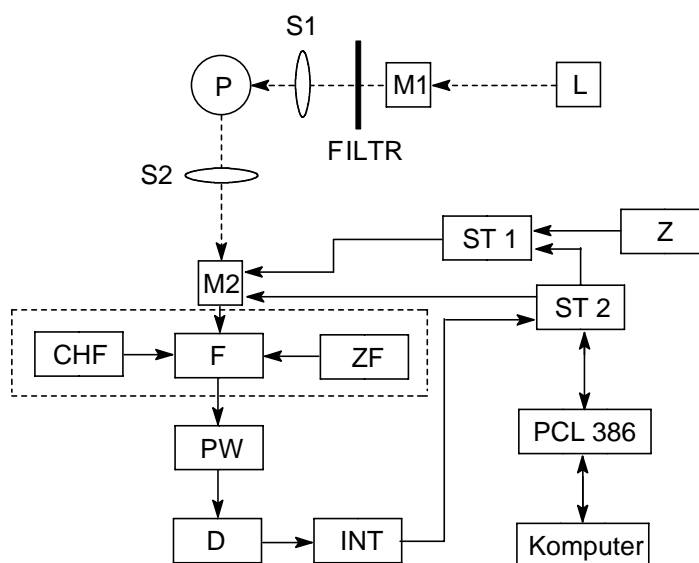
Tabela I

Rozp.	Właściwości dielektryczne			Skale polarności		
	$\mu [D]$	ϵ_0	n	$F(\epsilon_0, n)$	π^*	E_T^N
toluen	0.31	2.4	1.494	0.02	0.49	0.099
acetonitryl	3.53	35.9	1.342	0.71	0.66	0.046
metanol	1.7	32.7	1.327	0.71	0.60	0.762

METODY DOŚWIADCZALNE

2.1 Widma absorpcji i fluorescencji

Wszystkie widma absorcyjne zarejestrowano w temperaturze pokojowej przy pomocy jednowiązkowego spektrofotometru absorpcyjnego UV/VIS typu 8452A firmy Hewlett Packard o rozdzielczości 2 nm.



Rys. 2.1. Schemat spektrofluorymetru użytego do pomiarów widm fluorescencji: L- wysokociśnieniowa lampa rtęciowa, M1- monochromator promieniowania wzbudzającego, S1, S2- soczewki, P- badana próbka, M2- monochromator analizujący, CHF- układ chłodzenia fotopowielacza, F- fotopowielacz, ZF- zasilacz wysokiego napięcia, PW- przedwzmacniacz impulsowy, D- dyskryminator, INT- integrator, ST1- sterownik szczeliny i lampy oświetlającej skalę, ST2- sterownik układu monochromatora analizującego i akwizycji danych, Z- zasilacz lampy oświetlającej skalę spektrofluorymetru, PCL 386- karta interfejsowa do komputera IBM PC. Filtry użyte w pomiarach: 405 nm dla stacjonarnych widm fluorescencji i 365 do pomiarów wydajności kwantowych.

Widma fluorescencji zarejestrowano w temperaturze pokojowej przy pomocy spektrofluorymetru, którego schemat przedstawia rysunek 2.1.

2.2. Kalibracja fluorymetru

Przy pomiarach fluorescencyjnych uwzględniono czułość widmową fotopowielacza. Otrzymane bezpośrednio po zmierzeniu widma mnożono w każdym przypadku przez krzywą czułości, którą wyznaczono dla całego układu detekcyjnego. Jako źródła światła wzorcowego użyto roztwory luminezujące wzbudzone w ściśle określonych warunkach, o znanym rozkładzie widmowym $I(\lambda)$ [24]. Kalibrację wykonano według następującego schematu:

- I. Dobór i sporządzenie roztworów wzorcowych
- II. Zarejestrowanie widm fluorescencji dla wzorców
- III. Porównanie zarejestrowanych widm z widmami literaturowymi
- IV. Wyznaczenie krzywej czułości na podstawie otrzymanych czynników korekcyjnych

Ad. I. Jako źródeł światła wzorcowego użyto roztwory wzorców fluorymetrycznych:

4-(dimetyloamino)-4'-nitrostilben (10^{-3} mol/dm³) w o-dichlorobenzynie

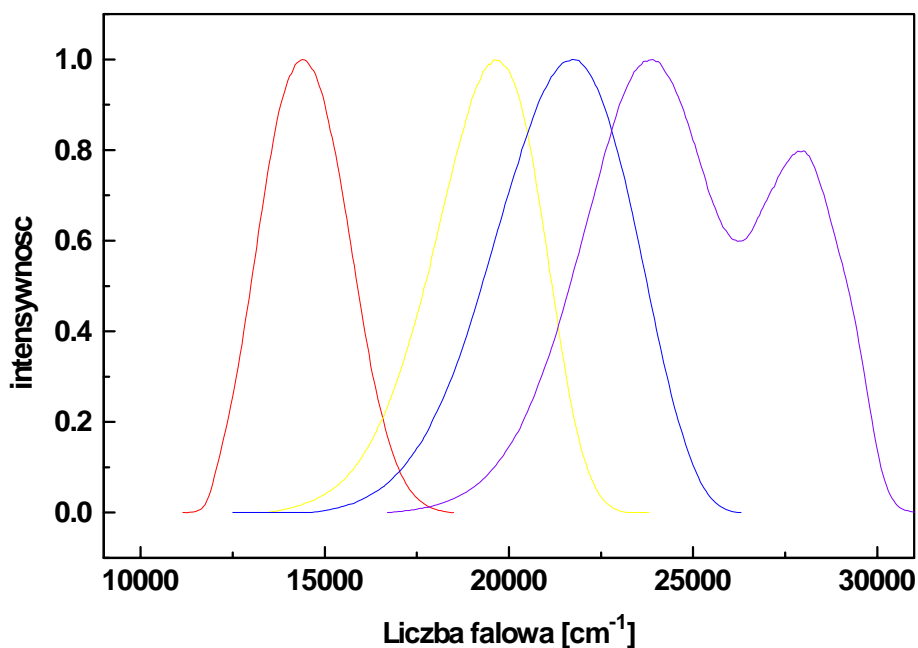
3-aminofthalimid ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) w 0.05 mol/dm³ kwasie siarkowym (VI)

chinina (10^{-3} mol/dm³) w 0.05 mol/dm³ kwasie siarkowym (VI)

β -naftol ($2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) w buforze octanowym (0.02 mol/dm³)

Ad. II. Przy pomocy spektrofluorymetru zarejestrowano widma fluorescencji badanych wzorców w temperaturze pokojowej (rys. 2.2).

Ad. III. Porównując otrzymane widma z widmami zarejestrowanymi w temperaturze pokojowej przez Lipperta i współpracowników [24] (rys. 2.3), na podstawie wzoru 2.1 wyznaczono czynniki korekcyjne.

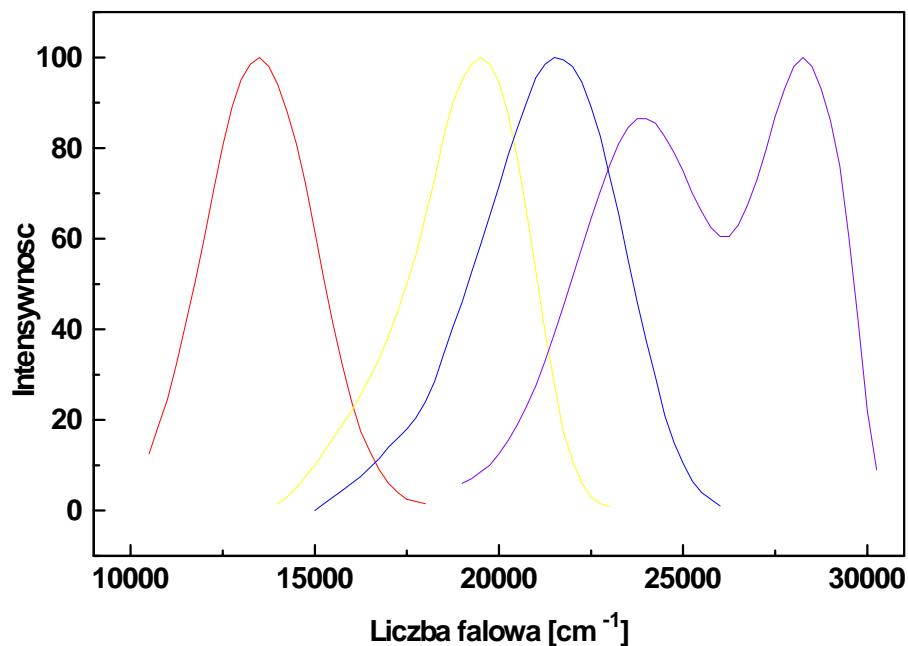


Rys. 2.2. Widma wzorców fluorymetrycznych zarejestrowane przy pomocy spektrofluorymetru. Kolorem czerwonym oznaczono widmo 4-(dimetyloamino)-4'-nitrostilbenu, żółtym widmo 3-aminoftalimidu, niebieskim chininy, fioletowym β -naftolu.

$$I_F(v_i) = \frac{I_0(v_i)}{I(\lambda_i)} \quad 2.1$$

We wzorze tym $I_F(v_i)$ oznacza wartość faktuora korekcyjnego dla i -tej liczby falowej, $I_0(v_i)$ to literaturowa intensywność widma fluorescencji wzorca dla i -tej liczby falowej, zaś $I_i(\lambda_i)$ jest zmierzona intensywnością widma dla i -tej długości fali. Intensywność widm podanych przez Lipperta interpolowano do intensywności widm zmierzonych, zarejestrowanych dla większej ilości punktów pomiarowych.

Ad. IV. W opisany powyżej sposób wyznaczono cztery krzywe korekcyjne (rys. 2.4), które w celu wyznaczenia jednej krzywej korekcyjnej dopasowano do siebie metodą najmniejszych kwadratów. Żeby dopasować do intensywności $I_2(v_i)$ intensywność $I_1(v_i)$, tę ostatnią należy pomnożyć przez pewną liczbę f :



Rys. 2.3. Widma wzorców fluorymetrycznych zarejestrowane przez Lipperta i współpracowników. Kolory krzywych jak w rys. 2.2.

$$f \cdot I_1(\nu_i) = I_2(\nu_i) \quad 2.2$$

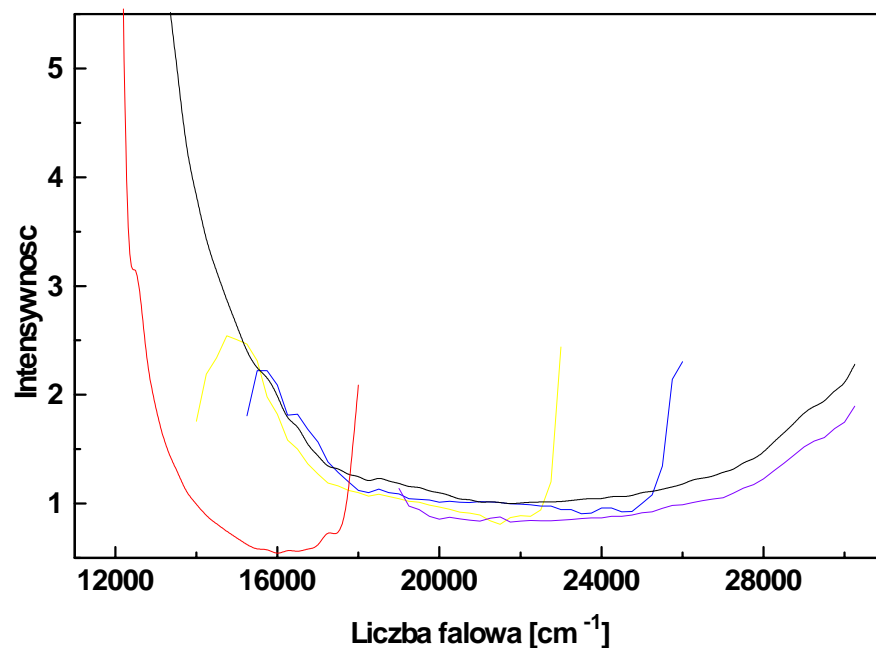
Liczbę f wyznacza się minimalizując funkcję F daną równaniem:

$$F = \sum_i (f \cdot I_1(\nu_i) - I_2(\nu_i))^2 \quad 2.3$$

Wyznaczając pochodną funkcji F względem liczby f i przyrównując ją do zera

$$\frac{dF}{df} = 2f \cdot \sum_i I_1(\nu_i)^2 - 2 \cdot \sum_i I_1(\nu_i) \cdot I_2(\nu_i) = 0 \quad 2.4$$

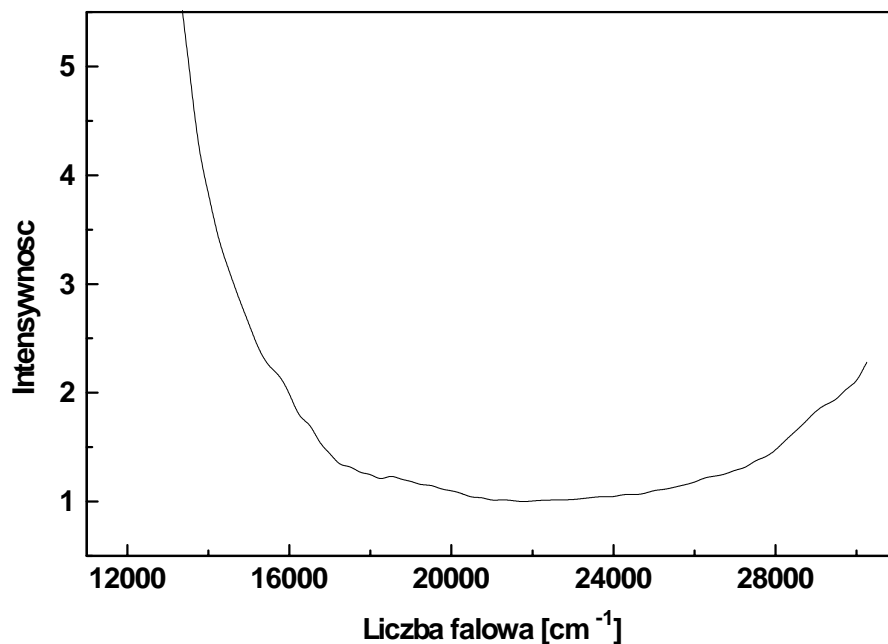
dostaje się następujące wyrażenie pozwalające wyliczyć f :



Rys. 2.4. Faktory korekcyjne otrzymane dla czterech wzorców fluorymetrycznych. Kolorem czarnym zaznaczono unormowaną do jedynki krzywą korekcyjną powstałą po dopasowaniu do siebie czterech faktorów metodą najmniejszych kwadratów. Pozostałe kolory jak w rys. 2.2.

$$f = \frac{\sum_i I_1(\nu_i) \cdot I_2(\nu_i)}{\sum_i I_2(\nu_i)^2} \quad 2.5$$

Rysunek 2.5 przedstawia krzywą czułości fluorymetru wyznaczoną w opisany powyżej sposób.



Rys. 2.5. Krzywa czułości fluorymetru.

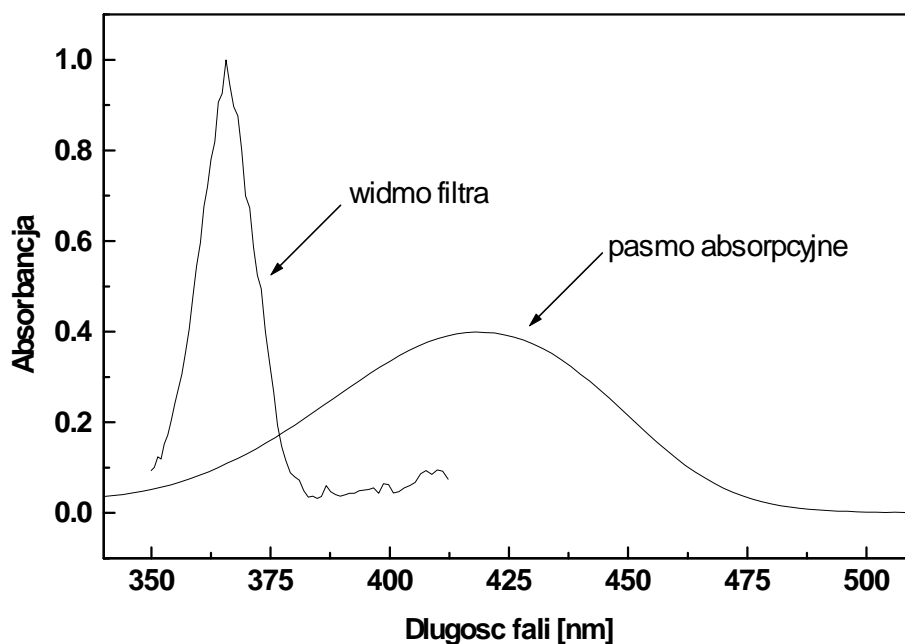
2.3. Wydajności kwantowe fluorescencji

Wydajności kwantowe fluorescencji ϕ badanych mieszanin wyznaczono metodą porównawczą, używając jako wzorca siarczan chininy w 0.05M. roztworze kwasu siarkowego, $\phi_{WZO} = 0.55$. Bezwzględną wydajność kwantową fluorescencji obliczono na podstawie wzoru:

$$\phi = \phi_{WZO} \frac{\int_0^{\infty} I(\nu) d\nu}{\int_0^{\infty} I_{WZO}(\nu) d\nu} \frac{(1 - 10^{-D_{WZO}})}{(1 - 10^{-D})} \frac{n^2}{n_{WZO}^2} \quad 2.6$$

gdzie całki oznaczają powierzchnię pod widmem fluorescencji badanej mieszaniny (licznik) i wzorca (mianownik), ϕ_{WZO} to wydajność kwantowa wzorca, n - współczynniki załamania światła, natomiast D jest gęstością optyczną.

Widma fluorescencji dla wzorca i badanych mieszanin zarejestrowano w identycznych warunkach, starając się aby gęstość optyczna nie przekraczała wartości 0.1. Pomiędzy wzbudzaną próbką a monochromatorem pryzmatycznym umieszczono dodatkowo filtr szklany 365 nm. Ponieważ widmo emisyjne filtra charakteryzowało się dużą szerokością połówkową (ok. 15 nm) przyjęto, że gęstość optyczna D jest całką nakładania widma filtra i pasma absorpcyjnego.



Rys. 2.6. Unormowane widmo emisyjne filtra 365 nm i pasmo absorpcyjne. W celu wyznaczenia całkowitej energii zaabsorbowanej przez badany układ należy przyjąć, że gęstość optyczna D jest całką nakładania widma filtra i pasma absorpcyjnego.

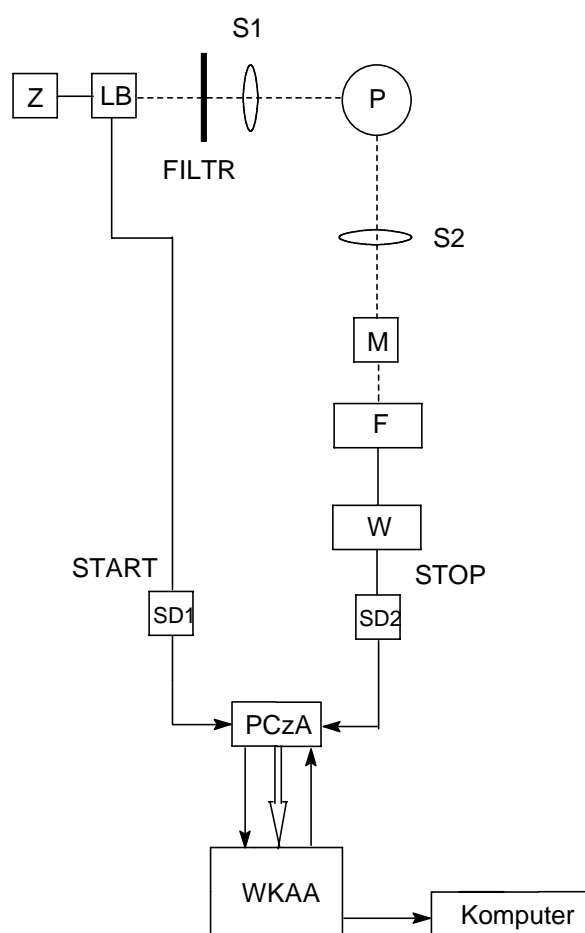
Gęstość optyczną wyznaczono ze wzoru:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n I_i A_i}{\sum_{i=1}^n I_i} \quad 2.7$$

gdzie I_i i A_i są odpowiednio wartościami intensywności widma emisyjnego filtra i widma absorpcji dla i -tych długości fal.

2.4 Czasy życia fluorescencji

Czasy życia fluorescencji wyznaczono metodą zliczania pojedynczych fotonów (*Single Photon Counting*). Schemat aparatury przedstawiony jest na rysunku 2.7. Lampa błyskowa LB jest wyzwalana z częstością ok. 20 kHz. Układ skonstruowany jest w ten sposób, że błysk lampy indukuje impuls napięciowy START, który kierowany jest do dyskryminatora SD1. Wyzwolone światło trafia po przejściu przez układ optyczny składający się z filtra F (do pomiarów użyto filtra 365 nm), soczewki S₁, próbki P i soczewki S₂ na monochromator analizujący M i w końcu na fotopowielacz impulsu STOP odpowiadający pojedynczym



Rys. 2.7. Schemat układu do pomiarów czasów zaniku fluorescencji metodą zliczania pojedynczych fotonów: Z - zasilacz, LB - lampa błyskowa, S1 S2 - soczewki, M - monochromator, P - kuweta z badanym roztworem, F - fotopowielacz, W - wzmacniacz, SD1, SD2 - szybkie dyskryminatory stałofrakcyjne, PCzA - przetwornik czas - amplituda, WKAA - wielokanałowy analizator amplitudy.

fotonom fluorescencji próbki. Dyskryminatory SD1 i SD2 mają na celu odpowiednią synchronizację i standaryzację impulsów wyjściowych. Obydwa impulsy po wyjściu z dyskryminatorów przekazywane są na wejście przetwornika czas - amplituda PCzA, który zamienia odstęp czasu pomiędzy impulsami START i STOP na impuls napięciowy o amplitudzie proporcjonalnej do tego odstępu czasowego. Wartość amplitudy jest przekazywana na wielokanałowy analizator amplitudy WKAA, który zlicza te impulsy w kanałach odpowiadających poszczególnym wartościom napięcia na kondensatorze PCzA. Ponieważ napięcie impulsów wyjściowych z PCzA jest liniową funkcją odstępu czasu między impulsami START i STOP, $U=U(t)$ więc wynikiem pomiaru jest krzywa $N(t)$ - rozkład liczby fotonów proporcjonalny do zaniku natężenia fluorescencji:

$$N(t) \approx I(t) \quad 2.8$$

Komputer steruje całym urządzeniem i rejestruje krzywą daną równaniem 2.8.

Specyfiką pomiarów impulsowych jest konieczność uwzględnienia szerokości czasowej wzbudzającego impulsu światła. W ogólnym przypadku zanik natężenia światła fluorescencji może być opisany funkcją wykładniczą:

$$f(t) = \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad 2.9$$

gdzie α_i jest współczynnikiem wagowym składnika o czasie zaniku τ_i . Jednak rejestrowana przez aparaturę krzywa zaniku $g(t)$ jest w istocie splotem rzeczywistego rozkładu impulsu wzbudzającego $h(t)$ oraz rzeczywistego rozkładu fluorescencji $f(t)$ i jest opisana zależnością:

$$g(t) = \int_0^t h(t') f(t-t') dt' = h(t) * f(t) \quad 2.10$$

W celu uzyskania rzeczywistego zaniku światła fluorescencji rozwiązuje się równanie splotowe (2.10), najczęściej nieliniową metodą najmniejszych kwadratów rozwikłania splotu przez splot. W metodzie tej oblicza się spodziewane wartości krzywej $g(t)$ według

równania 2.10, biorąc do obliczeń wartości krzywej $h(t)$ zmierzone doświadczalnie oraz wartości krzywej $f(t)$ dla założonych wartości parametrów α_i i τ_i (równanie 2.9). Obliczone w ten sposób wartości $g_{teor}(t)$ porównuje się ze zmierzonymi wartościami $g(t)$ i oblicza się wielkość:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n w_k [g(t_k) - g_{teor}(t)]^2 \quad 2.11$$

gdzie $w_k = \frac{1}{g(t_k)}$ jest współczynnikiem wagowym. Następnie zmienia się czynnik przedeksponencjalny α_i i czas życia τ_i aż funkcja χ^2 osiągnie minimum. Jakość dopasowania bada się dodatkowo przy pomocy funkcji różnic ważonych (w postaci unormowanej jest tzw. *Residuals*)

$$R_w(t_k) = w_k r_k, \quad r_k = g_{teor}(t_k) - g(t_k) \quad 2.12$$

Jeżeli funkcja *Residuals* jest statystycznie równo rozłożona wokół zera to przyjmuje się, że dopasowanie jest dobre.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

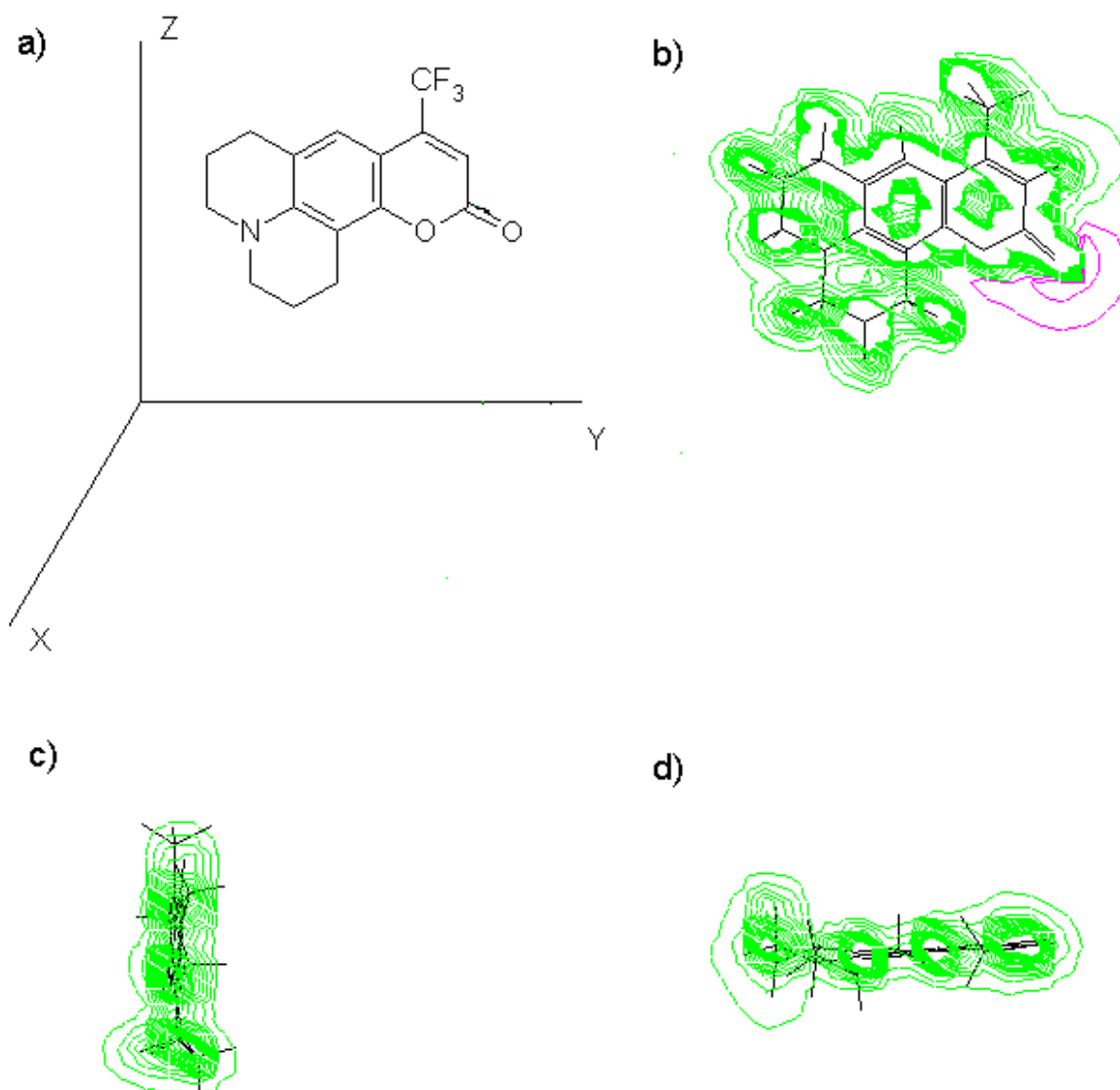
3.1 Właściwości badanych substancji - obliczenia kwantowochemiczne dla stanu podstawowego

Dla kumaryny 153 obliczono potencjał elektrostatyczny tworzący się wokół molekuly w stanie podstawowym. Obliczenia wykonano optymalizując geometrię cząsteczki półempiryczną metodą *MNDO* z parametryzacją *AMI* przy pomocy programu *HyperChem* v. 3.5 firmy *Hypercube*. Potencjał przedstawiono na rysunku 3.1. Przykładowo tą samą metodą optymalizowano geometrię toluenu acetonitrylu i metanolu a następnie wyznaczono momenty dipolowe i promienie cząsteczek (promień cząsteczki to promień kuli o objętości równej objętości prostopadłościanu opisanego na cząsteczce). Dla porównania zamieszczono także wartości momentów dipolowych uzyskanych metodą *MNDO* z parametryzacją *PM3*. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli II. Widać, że dla rozpuszczalników obliczone momenty dipolowe dobrze zgadzają się z wartościami eksperymentalnymi przedstawionymi w tabeli I w rozdziale 1.9. W przypadku kumaryny bliższą wynikowi eksperymentalnemu wartość momentu dipolowego uzyskano w metodzie z parametryzacją *AMI*, wykonując zatem obliczenia dla stanu podstawowego C153 lepiej korzystać z tej właśnie metody, co zresztą sugeruje Maroncelli [23].

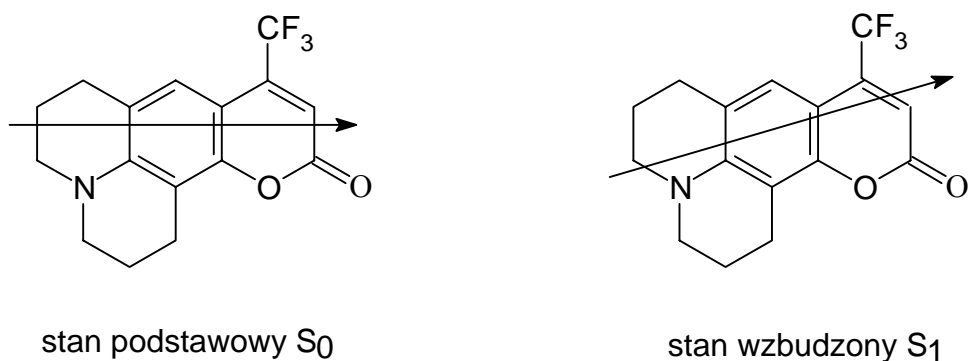
W literaturze [20] opisano właściwości kumaryny 153 w stanie wzbudzonym. Molekuła w stanie S_1 ma moment dipolowy równy 14.9 D, którego kierunek zmienia się o 23° po wzbudzeniu. Związane jest to z przemieszczeniem się chmury elektronowej cząsteczki C153. Efektywne ładunki atomów, które autorzy publikacji wyznaczyli metodą analizy populacyjnej Mullikena po wzbudzeniu zmieniają się. Ładunku ujemnego

Tabela II

Cząsteczka	Promień $r \cdot 10^{-10}$ m	Moment dipolowy [D]	
		PM3	AM1
kumaryna 153	3.9	5.2	6.2
toluen	2.2	0.3	0.3
acetonitryl	1.3	3.2	2.9
metanol	1.2	1.5	1.6



Rys. 3.1. Cząsteczka C153 (a) i potencjał elektrostatyczny wokół niej w rzutach na płaszczyzny: YZ (b), XZ (c) i XY (d). Kolorem zielonym oznaczono potencjał dodatni, różowym ujemny.



Rys. 3.2. Poglądowe przedstawienie momentów dipolowych C153 w stanie podstawowym i wzbudzonym. Wektor momentu dipolowego zmienia swój kierunek o 23° i wartość od 6.6 D (eksperymentalna [20]) w stanie podstawowym do 14.9 D (obliczona [21]) w stanie wzbudzonym. Długości strzałek nie są proporcjonalne do wartości wektora.

przybywa głównie na węglu w pierścieniu kumaryny połączonym z grupą - CF₃ i w nieco mniejszym stopniu na atomach tlenu. Na atomie azotu po wzbudzeniu pojawia się natomiast ładunek dodatni. Na podstawie przemieszczeń ładunków można powiedzieć, że wiązanie wodorowe pomiędzy kumaryną a cząsteczkami rozpuszczalnika zdolnymi do tworzenia takich wiązań (np. metanol) może tworzyć się w stanie podstawowym na atomie tlenu (głównie karbonylowego) i być może azotu, w stanie wzbudzonym natomiast jedynie na atomach tlenu.

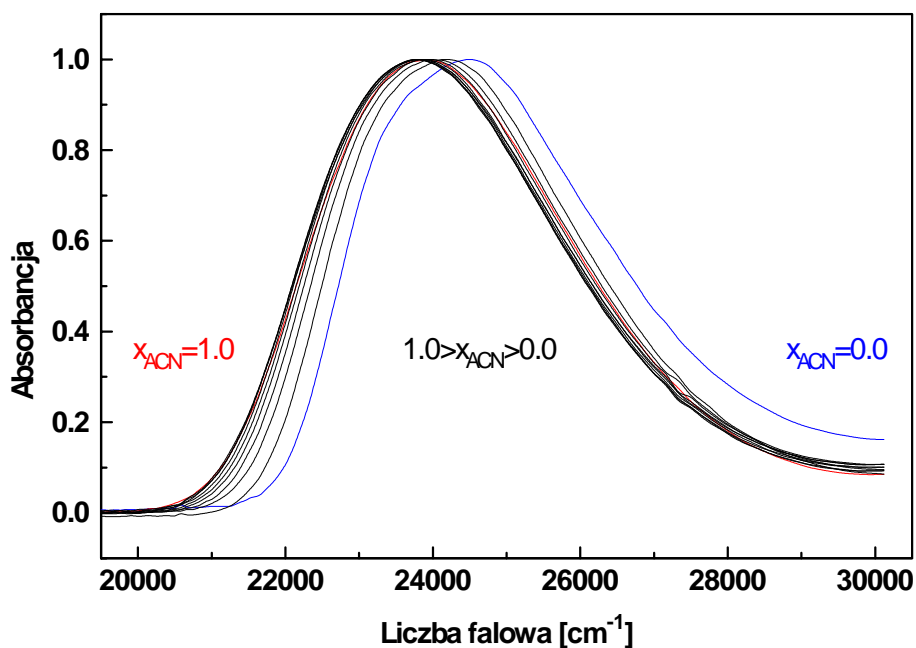
3.2 Widma absorpcyjne

Sporządzono roztwory kumaryny 153 w mieszaninach rozpuszczalników: toluen-acetonitryl i toluen-metanol o różnych zawartościach składowej polarnej. Zawartość C153 w roztworach wynosiła około 10⁻⁵M. Dla tak sporządzonych roztworów zarejestrowano widma absorpcyjne, stosując każdorazowo jako odnośnik mieszaninę czystych rozpuszczalników o takich samych wartościach ułamków molowych polarnych składowych jak badane roztwory C153. W tabeli III zebrano częstości pasm (pierwszy moment, równanie 1.33) dla odpowiednich mieszanin.

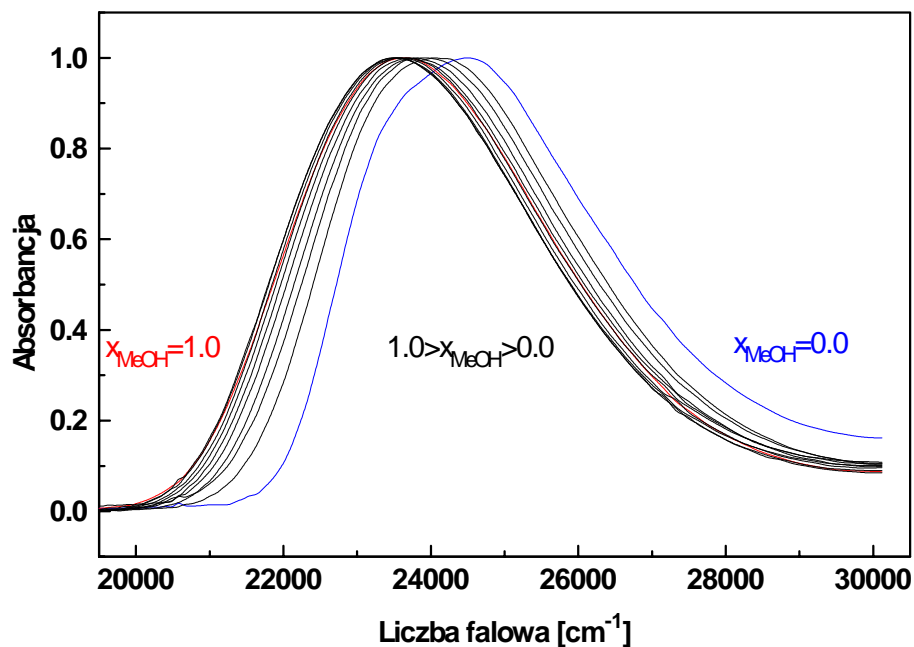
Tabela III

Ułamek molowy acetonitrylu x_{ACN}	Pierwszy moment absorpcji $\tilde{\nu}_A \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	Odchylenie standardowe średniej $S_{\langle \tilde{\nu} \rangle} \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	Ułamek molowy metanolu x_{MeOH}	Pierwszy moment absorpcji $\tilde{\nu}_A \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	Odchylenie standardowe średniej $S_{\langle \tilde{\nu} \rangle} \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$
0.0	25.1	0.11	0.0	25.1	0.11
0.1	24.9	0.22	0.1	24.7	0.10
0.2	24.70	0.093	0.2	24.547	0.0067
0.3	24.6	0.13	0.3	24.53	0.083
0.4	24.6	0.12	0.4	24.45	0.099
0.5	24.5	0.12	0.5	24.4	0.13
0.6	24.46	0.034	0.6	24.3	0.12
0.7	24.414	0.0010	0.7	24.26	0.091
0.8	24.49	0.064	0.8	24.2	0.11
0.9	24.5	0.11	0.9	24.23	0.073
1.0	24.54	0.054	1.0	24.31	0.052

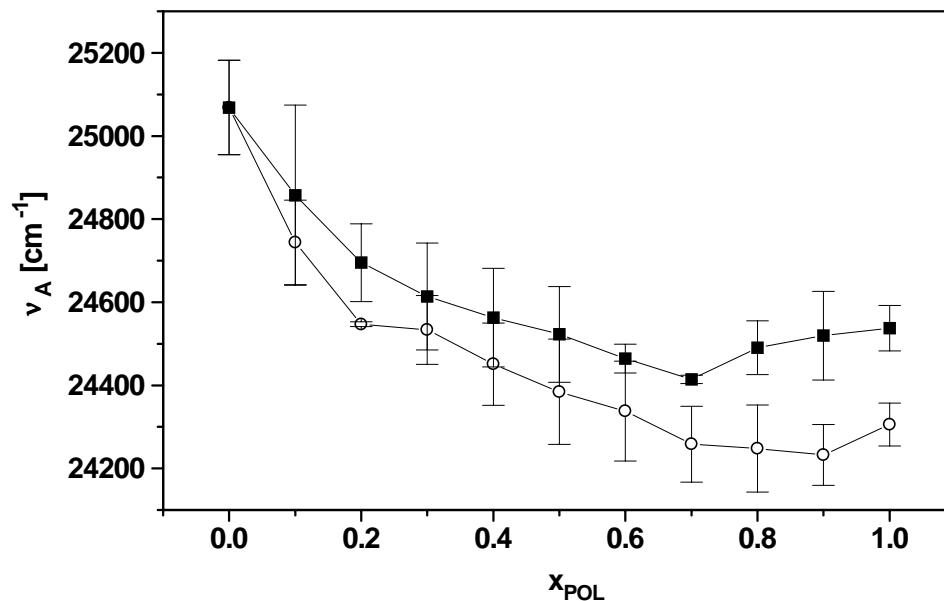
Rysunki 3.3 i 3.4 przedstawiają zarejestrowane widma (unormowane do maksimum) odpowiednio dla mieszanin toluenu z acetonitrylem i toluenu z metanolem. W obydwu przypadkach zaobserwowano nieliniowe, batochromowe przesunięcia pasm ze wzrostem ułamka molowego polarnej składowej rzędu 600 cm^{-1} dla mieszanin toluenu z acetonitrylem i 800 cm^{-1} dla mieszanin toluenu z metanolem, przesunięcie jest nieco większe w przypadku układów zawierających metanol. Na rysunku 3.5 przedstawiono dodatkowo wykres zależności położenia pierwszego momentu pasma w funkcji ułamka molowego polarnej składowej. Z rysunku tego widać, że pasma przesuwają się nieliniowo ze wzrostem stężenia polarnej składowej. Najsilniejsze przesunięcie pasm można zaobserwować dla niskich zawartości polarnych składowych co sugeruje tworzenie się otoczek solwatacyjnych wokół molekuly C153 składających się z bardziej polarnych cząsteczek wchodzących w skład mieszaniny rozpuszczalników. Na solwatochromowe przesunięcia pasm może mieć także wpływ tworzenie się solwato kompleksów. W tym przypadku zjawisko to może tłumaczyć fakt pojawienia się minimum na krzywej opisującej położenie pierwszego momentu absorpcji w funkcji ułamka molowego acetonitrylu, $\Delta\tilde{\nu}_A = f(x_{ACN})$, występujące dla $x_{ACN} = 0.7$. Efekt taki został już zaobserwowany przez Suppana [25], który badał widma absorpcyjne 4-aminobenzonitrylu w mieszaninach dioksanu z wodą. Przyjmując, że w mieszaninach



Rys 3.3. Unormowane widma absorpcji C153 dla mieszanin toluen-acetonitrylu. Pasmo zaznaczone kolorem niebieskim jest widmem C153 w toluenie, kolor czarny to widma mieszanin, kolorem czerwonym zaznaczono widmo C153 w czystym acetonitrylu

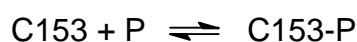


Rys 3.4. Unormowane widma absorpcji C153 dla mieszanin toluen-metanol. Pasmo zaznaczone kolorem niebieskim jest widmem C153 w toluenie, kolor czarny to widma mieszanin, kolorem czerwonym zaznaczono widmo C153 w czystym metanolu.



Rys. 3.5. Pierwszy moment widm absorpcji w funkcji ułamka molowego polarnej składowej. Kwadraty odpowiadają mieszaninie toluen-acetonitryl, kółka mieszaninie toluen-metanol. Za błąd przyjęto odchylenie standardowe średniej z dwóch pomiarów.

między kumaryną a polarnymi cząsteczkami tworzy się solwatomolekuł, można napisać schematycznie:



gdzie P oznacza polarny składnik mieszaniny. Jeżeli przyjąć, że na przesunięcie C153 i solwatomolekułu C153-[CH₃CN]_x ma wpływ lokalne stężenie acetonitrylu w otocze solwatacyjnej, y_{ACN} , a nie całkowite stężenie w mieszaninie x_{ACN} (stężenia wyrażone ułamkami molowymi) to można powiedzieć, że polarne cząsteczki acetonitrylu działają na solwatomolekuł C153-[CH₃CN]_x o innym rozmieszczeniu energetycznym poziomów elektronowych niż niesolwatomolekułowa molekula kumaryny. Wypadkowy moment dipolowy solwatomolekułu może być mniejszy niż czystej kumaryny co tłumaczyłoby fakt mniejszego przesunięcia widma. W przypadku mieszanin toluenu z metanolem, z uwagi na fakt tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy metanolem a atomami tlenu, zwłaszcza karbonylowej grupy kumaryny (być może także pomiędzy

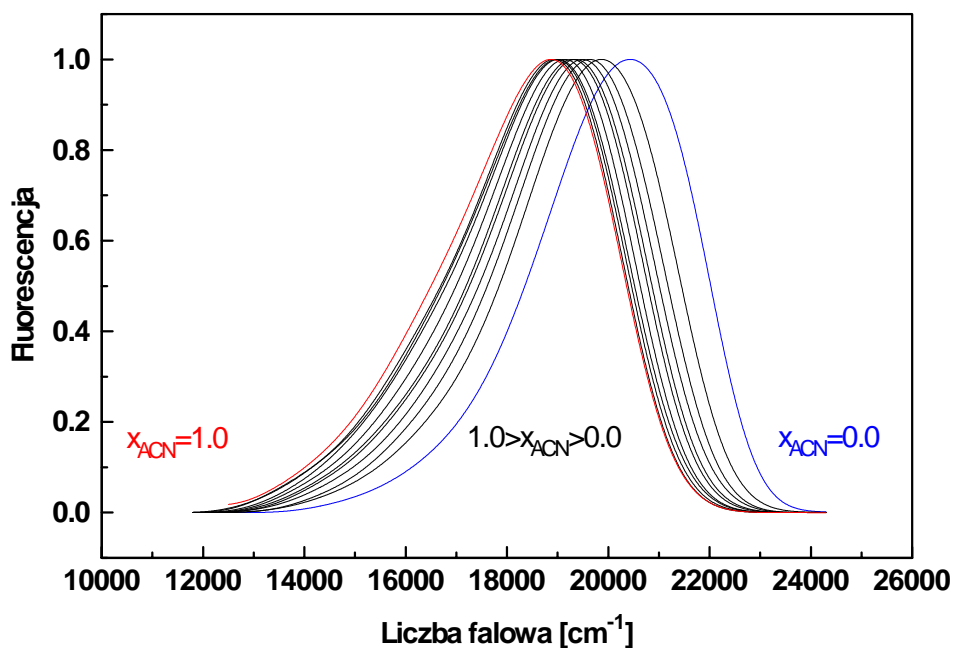
metanolem a atomem azotu), solwatom kompleks C153-[MeOH]_x może tworzyć się już przy znacznie niższych stężeniach metanolu.

3.3 Widma fluorescencyjne

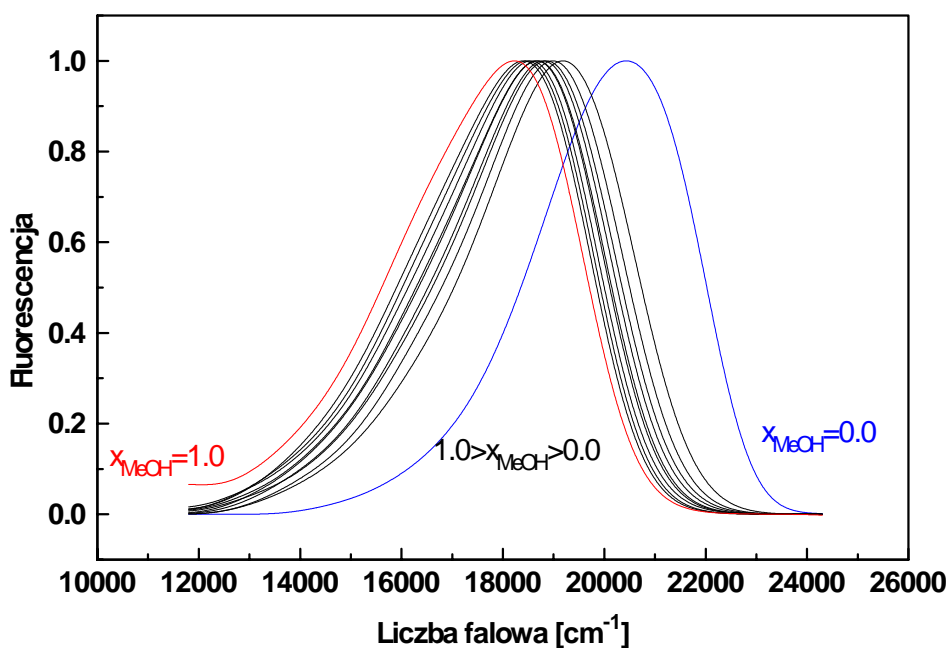
W celu zarejestrowania widm fluorescencji sporządzono dla obu układów rozpuszczalnikowych toluen-acetonitryl i toluen-metanol roztwory C153, zwiększając ilość próbek dla niskich zawartości polarnych składowych. Stężenia kumaryny w badanych układach oscylowały wokół wartości 10⁻⁶M. Próbki wzbudzano światłem o długości 405 nm. Po zarejestrowaniu widma od każdego z nich odjęto tło termiczne i wygładzono niwelując w ten sposób szумы aparaturowe. Kolejną czynnością było

Tabela IV

Ułamek molowy acetonitrylu x_{ACN}	Pierwszy moment fluorescencji $\tilde{\nu}_F \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$ $\pm 0.50 \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	Ułamek molowy metanolu x_{MeOH}	Pierwszy moment fluorescencji $\tilde{\nu}_F \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$ $\pm 0.50 \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$
0.00	19.89	0.00	19.89
0.01	19.83	0.01	19.54
0.02	19.68	0.02	19.24
0.03	19.66	0.03	19.05
0.04	19.62	0.04	18.98
0.05	19.52	0.05	18.88
0.06	19.44	0.06	18.77
0.07	19.42	0.07	18.74
0.08	19.42	0.08	18.66
0.09	19.36	0.09	18.67
0.10	19.32	0.10	18.54
0.20	19.07	0.20	18.33
0.30	18.89	0.30	18.14
0.40	18.72	0.40	18.08
0.50	18.64	0.50	17.93
0.60	18.47	0.60	17.88
0.70	18.33	0.70	17.75
0.80	18.25	0.80	17.67
0.90	18.20	0.90	17.60
1.00	18.12	1.00	17.35

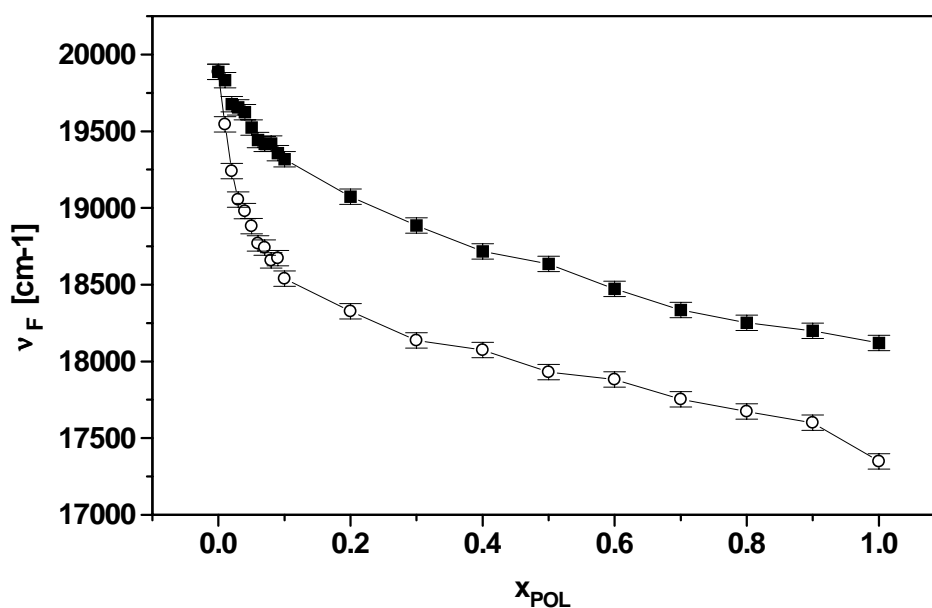


Rys 3.6. Widma fluorescencji C153 dla mieszanin toluen-acetonitryl. Pasmu zaznaczone kolorem niebieskim jest widmem C153 w toluenie, kolor czarny to widma mieszanin, kolorem czerwonym zaznaczono widmo C153 w czystym acetonitrylu



Rys 3.7. Widma fluorescencji C153 dla mieszanin toluen-metanol. Pasmu zaznaczone kolorem niebieskim jest widmem C153 w toluenie, kolor czarny to widma mieszanin, kolorem czerwonym zaznaczono widmo C153 w czystym metanolu.

pomnożenie każdego z widm przez krzywą czułości fotopowielacza i unormowanie widm do maksimum. Tabela IV zawiera położenia pasm fluorescencji (pierwszy moment) dla odpowiednich ułamków molowych.



Rys. 3.8. Pierwszy moment widm fluorescencji w funkcji ułamka molowego polarnej składowej. Kwadraty odpowiadają mieszaninie toluen-acetonitryl, kółka mieszaninie toluen-metanol. Przyjęto błąd maksymalny wyznaczania pierwszego momentu widma równy 50 cm^{-1} .

Rysunki 3.6 i 3.7 przedstawiają zarejestrowane widma fluorescencyjne dla obu badanych układów (w celu zwiększenia ich czytelności pominięto widma dla ułamków molowych acetonitrylu od 0.01 do 0.09). Na rysunkach widać batochromowe przesuwanie się widm wraz ze zwiększaniem zawartości polarnych składowych. Efekt ten jest znacznie większy niż w przypadku widm absorpcyjnych. Rysunek 3.8 przedstawia wykres pierwszych momentów pasm fluorescencji w funkcji ułamka molowego polarnych składowych. Widać przesunięcia pasm ku czerwieni o ok. 1800 cm^{-1} w przypadku mieszanin toluenu z acetonitrylem i 2500 cm^{-1} dla mieszanin zawierających metanol. Widać, że najsilniejsze przesunięcie pasma fluorescencji występuje dla niskich zawartości polarnych składowych badanych układów. W poprzednim punkcie wskazano na możliwość tworzenia się solwatomolekularnych kompleksów. Jeżeli

opisane kompleksy istnieją w podstawowym stanie C153 powinny również występować w stanie wzbudzonym. Jak wspomniano wcześniej badana kumaryna ma we wzbudzonym stanie znacznie większy niż w stanie podstawowym moment dipolowy, solwatomolekule mogą tworzyć się w zakresie bardzo niskich stężeń polarnych mediów. Ewentualne ekstrema, widoczne w stanie podstawowym, mogą być jednak niezauważalne w stanie wzbudzonym, dla małych stężeń bowiem rolę zaczynają odgrywać procesy relaksacji dyfuzyjnej cząsteczek rozpuszczalnika zachodzące w skali czasowej rzędu kilkuset do kilku dziesiątych pikosekundy (w zależności od rozpuszczalnika) [1-3, 26, 27].

3.4 Liczby solwatacyjne

W celu oszacowania liczb solwatacyjnych zmierzone widma absorpcyjne i fluorescencyjne opracowano metodą Mazurnki. Dla obu badanych układów wyznaczono na podstawie równania 1.22 liczby polarnych cząsteczek rozpuszczalnika w otocze solwatacyjnej C153 dla stanu podstawowego i wzbudzonego. Następnie korzystając z równania 1.24 wyznaczono wyraz wolny, $\gamma_{A,F}$. Równanie powyższej prostej cechuje się jednostkowym nachyleniem, aby do danych doświadczalnych dopasować taką prostą zminimalizowano przy pomocy dodatku *Solver* programu *Microsoft Excel* funkcję:

$$F = \sum_i \left(\ln \frac{\theta_{i,A,F}}{1 - \theta_{i,A,F}} - \ln \frac{x_i}{1 - x_i} - \gamma_{A,F} \right)^2 \quad 3.1$$

Dla mieszanin toluenu z acetonitrylem proste dopasowano do punktów o wartościach

$$\ln \frac{x_{ACN}}{1 - x_{ACN}}$$

od -4.60 do -2.20 dla fluorescencji. Podobnie, dla mieszanin toluenu z

metanolem proste dopasowano do punktów o wartościach od $\ln \frac{x_{MeOH}}{1 - x_{MeOH}}$ od -4.60 do

-2.20 dla fluorescencji. Na rysunkach 3.9 i 3.10 przedstawiających proste dane

równaniem 1.24 zaznaczono błędy maksymalne wielkości $\ln \frac{\theta}{1 - \theta}$. Wpływ na błędy

ma dokładność wyznaczenia pierwszego momentu widma (dla widm emisyjnych 50 cm^{-1}).

Tabela V

Ułamek molowy acetonitrylu x_{ACN}	Pierwszy moment fluorescencji $\tilde{\nu}_F \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$ $\pm 0.50 \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	$\ln \frac{x_{ACN}}{1-x_{ACN}}$	$\ln \frac{\theta_F}{1-\theta_F}$
0.00	19.89		
0.01	19.83	-4.60	-3.44
0.02	19.68	-3.90	-2.00
0.03	19.66	-3.48	-1.89
0.04	19.62	-3.18	-1.74
0.05	19.52	-2.94	-1.35
0.06	19.44	-2.75	-1.09
0.07	19.42	-2.59	-1.01
0.08	19.42	-2.44	-1.02
0.09	19.36	-2.31	-0.85
0.10	19.32	-2.20	-0.74
0.20	19.07	-1.39	-0.16
0.30	18.89	-0.85	0.27
0.40	18.72	-0.41	0.67
0.50	18.64	0.00	0.89
0.60	18.47	0.41	1.39
0.70	18.33	0.85	1.98
0.80	18.25	1.39	2.52
0.90	18.20	2.20	3.05
1.00	18.12		

Należy tutaj dodać, że pierwsze momenty widm absorpcji w zakresie ułamków molowych polarnych składowych od 0.01 do 0.09 dla obu układów rozpuszczalnikowych wyznaczono metodą interpolacji. Błędy wielkości $\ln \frac{\theta_A}{1-\theta_A}$ i γ_A okazały się na tyle duże, że ostatecznie zrezygnowano z wyznaczenia liczb solwacyjnych. Zestawienie danych użytych do obliczeń zawierają tabele V (układ toluen-acetonitryl) i VI (układ toluen-metanol).

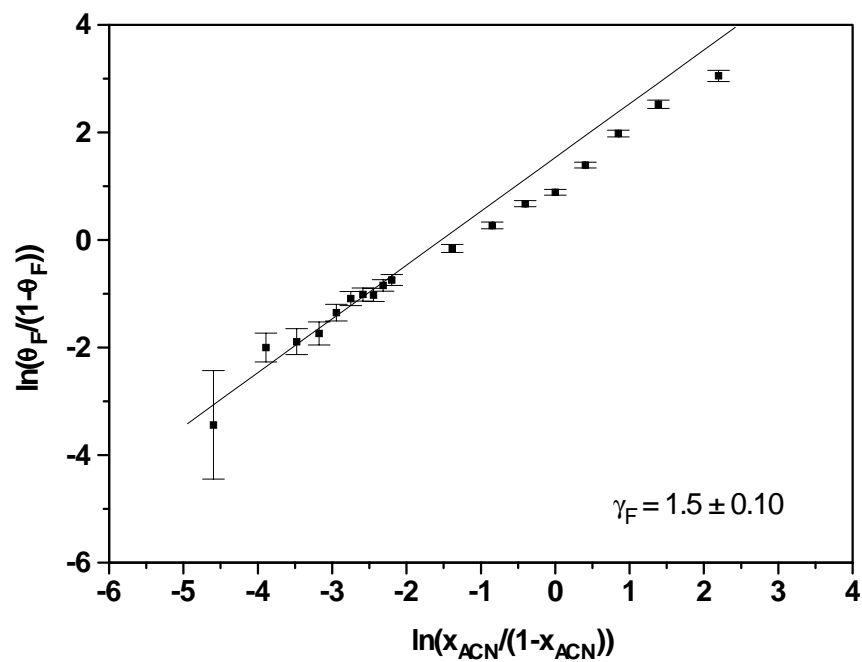
Tabela VI

Ułamek molowy metanolu x_{MeOH}	Pierwszy moment fluorescencji $\tilde{\nu}_F \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$ $\pm 0.50 \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	$\ln \frac{x_{MeOH}}{1 - x_{MeOH}}$	$\ln \frac{\theta_F}{1 - \theta_F}$
0.00	19.89		
0.01	19.54	-4.60	-1.85
0.02	19.24	-3.90	-1.07
0.03	19.05	-3.48	-0.72
0.04	18.98	-3.18	-0.58
0.05	18.88	-2.94	-0.42
0.06	18.77	-2.75	-0.24
0.07	18.74	-2.59	-0.19
0.08	18.66	-2.44	-0.06
0.09	18.67	-2.31	-0.09
0.10	18.54	-2.20	0.12
0.20	18.33	-1.39	0.47
0.30	18.14	-0.85	0.80
0.40	18.08	-0.41	0.91
0.50	17.93	0.00	1.21
0.60	17.88	0.41	1.33
0.70	17.75	0.85	1.66
0.80	17.67	1.39	1.92
0.90	17.60	2.20	2.20
1.00	17.35		

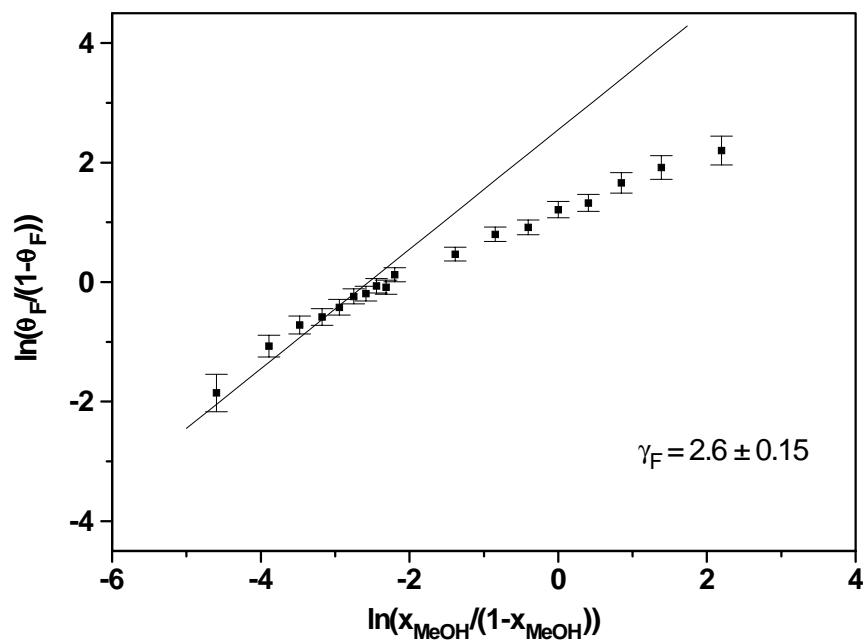
Znając wielkość $\gamma_{A,F}$, obliczono średnią swobodną energię oddziaływania orientującego na jedną molekułę:

$$\Delta W_{m(g,e)} = -kT\gamma_{A,F} \quad 3.2$$

Wszystkie obliczone w opisany powyżej sposób wielkości zawarte są w tabeli VII.



Rys. 3.9. Proste dane równaniem 1.24 dopasowane do punktów doświadczalnych dla kumaryny 153 w mieszaninie toluenu z acetonitrylem. Na rysunku zaznaczono błędy maksymalne.



Rys. 3.10. Proste dane równaniem 1.24 dopasowane do punktów doświadczalnych dla kumaryny 153 w mieszaninie toluenu z metanolem.

Tabela VII

Związek	Mieszana	Widma T=298K	$\gamma_{A,F}$	$\Delta W_{m(e,g)}$ [cm ⁻¹]
kumaryna 153	toluen-acetonitryl	fluorescencja	1.5 ± 0.10	310 ± 21
	toluen-metanol	fluorescencja	2.6 ± 0.15	538 ± 31

Zrezygnowano z opisu zjawiska solwatacji preferencyjnej metodą Bachszyjewa i Suppana. W pierwszym przypadku spowodowane było to różnicami we współczynnikach załamania stosowanych rozpuszczalników; w drugim faktem niedokładnego opisu zjawiska solwatowania kumaryny 153 prostymi rozpuszczalnikami organicznymi, co pokazała praca Cichosa i współpracowników [18].

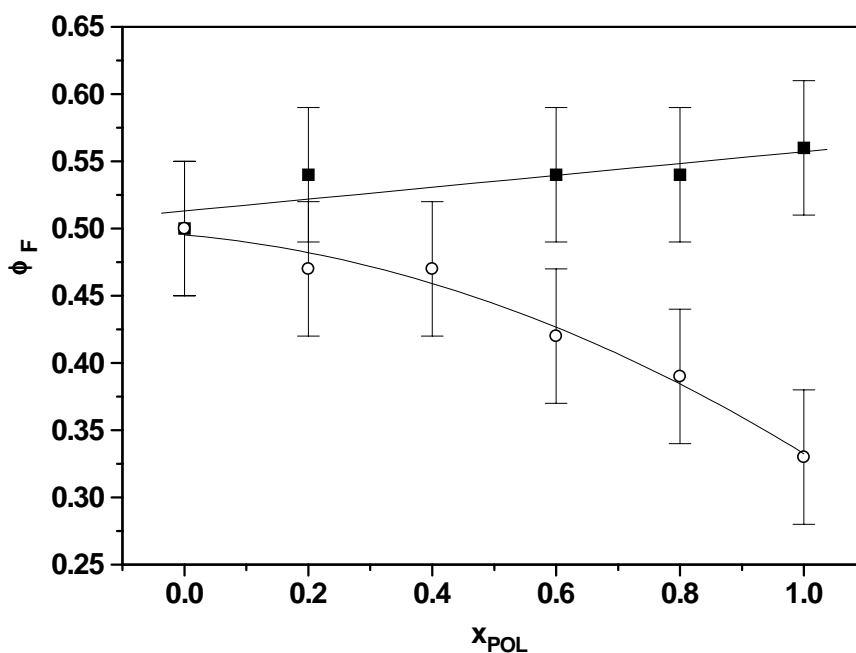
3.5 Pomiary wydajności kwantowych fluorescencji

Podobnie jak w przypadku widm absorpcyjnych i fluorescencyjnych, wydajności kwantowe fluorescencji ϕ wyznaczono rejestrując widma fluorescencji dla kumaryny 153 w układach toluen-acetonitryl i toluen-metanol, próbki wzbudzano światłem o długości fali 405 nm. Do wyznaczenia gęstości optycznych skorzystano z widm absorpcyjnych o identycznym składzie jak w przypadku widm emisyjnych. Zarejestrowano również widma absorpcyjne i emisyjne wzorca (chinina w 0.05m. roztworze kwasu siarkowego (VI)). Wartości wydajności kwantowych fluorescencji obliczono na podstawie wzoru 2.6. Wyniki pomiarów zebrano w tabeli VIII.

Tabela VIII

Ułamek molowy polarnej składowej	Współczynnik załamania światła	Gęstość optyczna	Wydajność kwantowa fluorescencji
x_{POL}	n	D	ϕ ± 0.05
<i>wzorzec</i>			
Chinina w 0.05 M H ₂ SO ₄	1.3342	0.0804	0.55
<i>toluen-acetonitryl</i>			
0.0	1.494	0.1379	0.50
0.2	1.480	0.1008	0.54
0.6	1.439	0.0916	0.54
0.8	1.399	0.0800	0.54
1.0	1.342	0.1267	0.56
<i>toluen-metanol</i>			
0.0	1.494	0.1379	0.50
0.2	1.488	0.1018	0.47
0.4	1.469	0.0912	0.47
0.6	1.437	0.0849	0.42
0.8	1.394	0.0808	0.39
1.0	1.327	0.1442	0.33

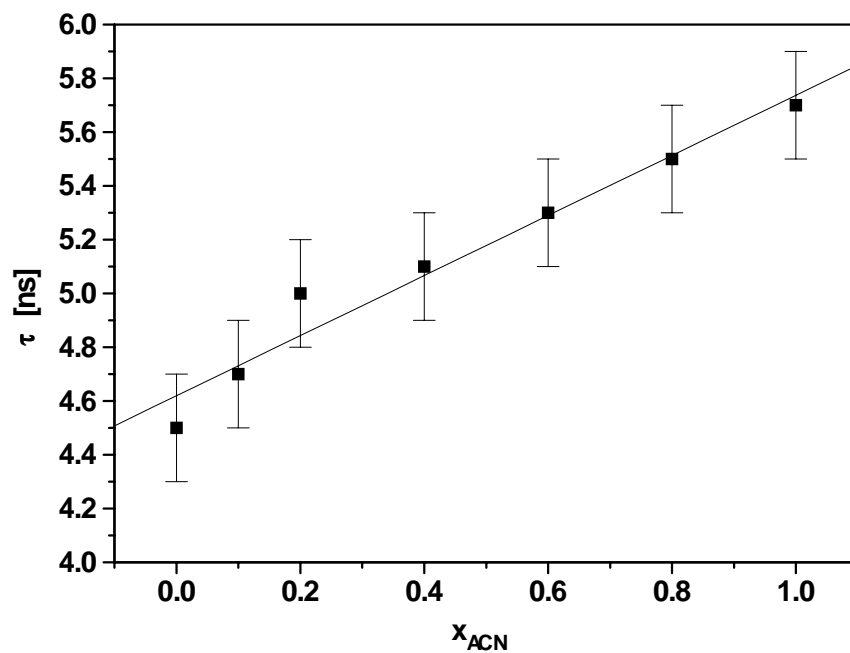
Rysunek 3.11 przedstawia zależność wydajności kwantowych fluorescencji w funkcji ułamka molowego polarnej składowej dla obydwu analizowanych układów rozpuszczalnikowych. Widać, że dla mieszanin toluenu z acetonitrylem wydajność kwantowa nieznacznie rośnie od wartości 0.50 dla czystego toluenu poprzez stałą wartość 0.54 dla mieszanin do wartości 0.56 dla czystego acetonitrylu. Natomiast dla mieszanin toluenu z metanolem maleje parabolicznie (współczynnik korelacji 0.9944) do 0.33. Pozwala to stwierdzić, że wpływ stężenia acetonitrylu na sposób dezaktywacji stanu wzbudzonego solwatokompleksu jest nieznaczny. Inaczej jest w przypadku mieszanin toluenu z metanolem, gdzie wpływ stężenia polarnej składowej na sposób dezaktywacji jest znaczny i wskazuje na wzrost udziału przejść bezpromienistych ze wzrostem stężenia metanolu.



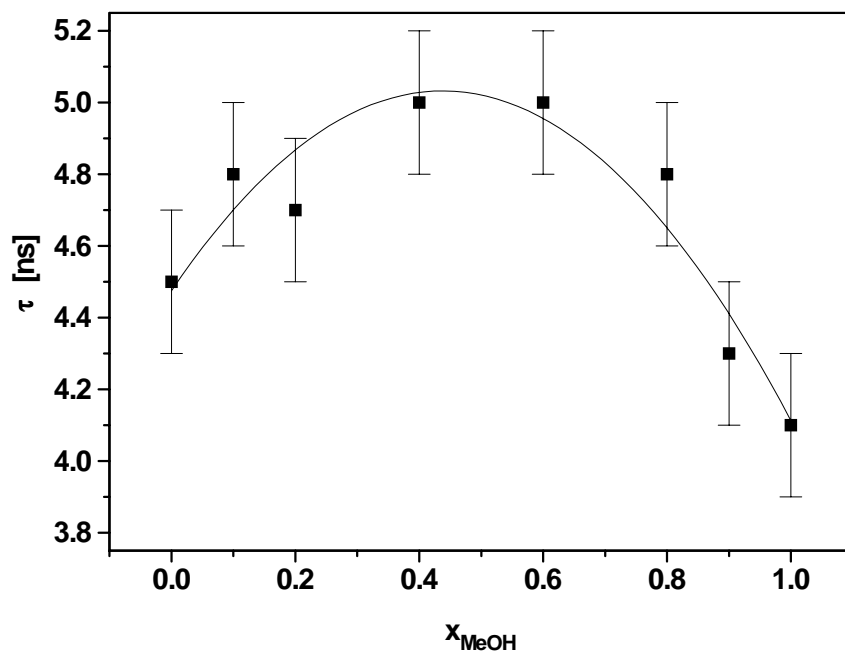
Rys. 3.11. Zależność wydajności kwantowych fluorescencji C153 w funkcji ułamka molowego polarnej składowej. Kwadratami oznaczono układy toluen-acetonitryl, kółkami toluen-metanol. Przyjęto błąd maksymalny wyznaczania wydajności kwantowej równy 0.05.

3.6 Pomiary czasów życia fluorescencji

Dla badanych mieszanin wyznaczono czasy życia fluorescencji, τ_F . Rysunki 3.12 i 3.13 przedstawiają zależność czasów życia wzbudzonej molekuly C153 w funkcji ułamków molowych odpowiednio acetonitrylu i metanolu w toluenie. Zaobserwowano, że w mieszaninach toluenu z acetonitrylem czas życia stanu wzbudzonego rośnie liniowo (współczynnik korelacji 0.9802) ze wzrostem ułamka molowego acetonitrylu od wartości 4.5 ns dla toluenu do 5.7 ns dla czystego acetonitrylu. Całkowicie inaczej C153 zachowuje się w mieszaninach toluenu z metanolem. Czas życia stanu wzbudzonego rośnie ze wzrostem stężenia metanolu, osiąga wartość maksymalną 5.0 ns dla mniej więcej równych stężeń obu rozpuszczalników, by następnie zmaleć do 4.1 ns w czystym metanolu. Zmiany opisuje zależność paraboliczna (współczynnik korelacji 0.9471).



Rys. 3.12. Mieszanina toluen-acetonitryl. Czasy życia fluorescencji C153 w funkcji ułamka molowego polarnej składowej.



Rys. 3.13. Mieszanina toluen-metanol. Czasy życia fluorescencji C153 w funkcji ułamka molowego polarnej składowej.

Znając wydajności kwantowe i czasy życia fluorescencji kumaryny 153 w badanych układach można wyznaczyć promieniste k_R i bezpromieniste k_{NR} stałe zaniku stanu wzbudzonego:

$$k_R = \frac{\phi}{\tau_F} \quad \text{i} \quad k_{NR} = \frac{1-\phi}{\tau_F} \quad 3.3$$

Wyznaczone wielkości zebrano w tabeli IX:

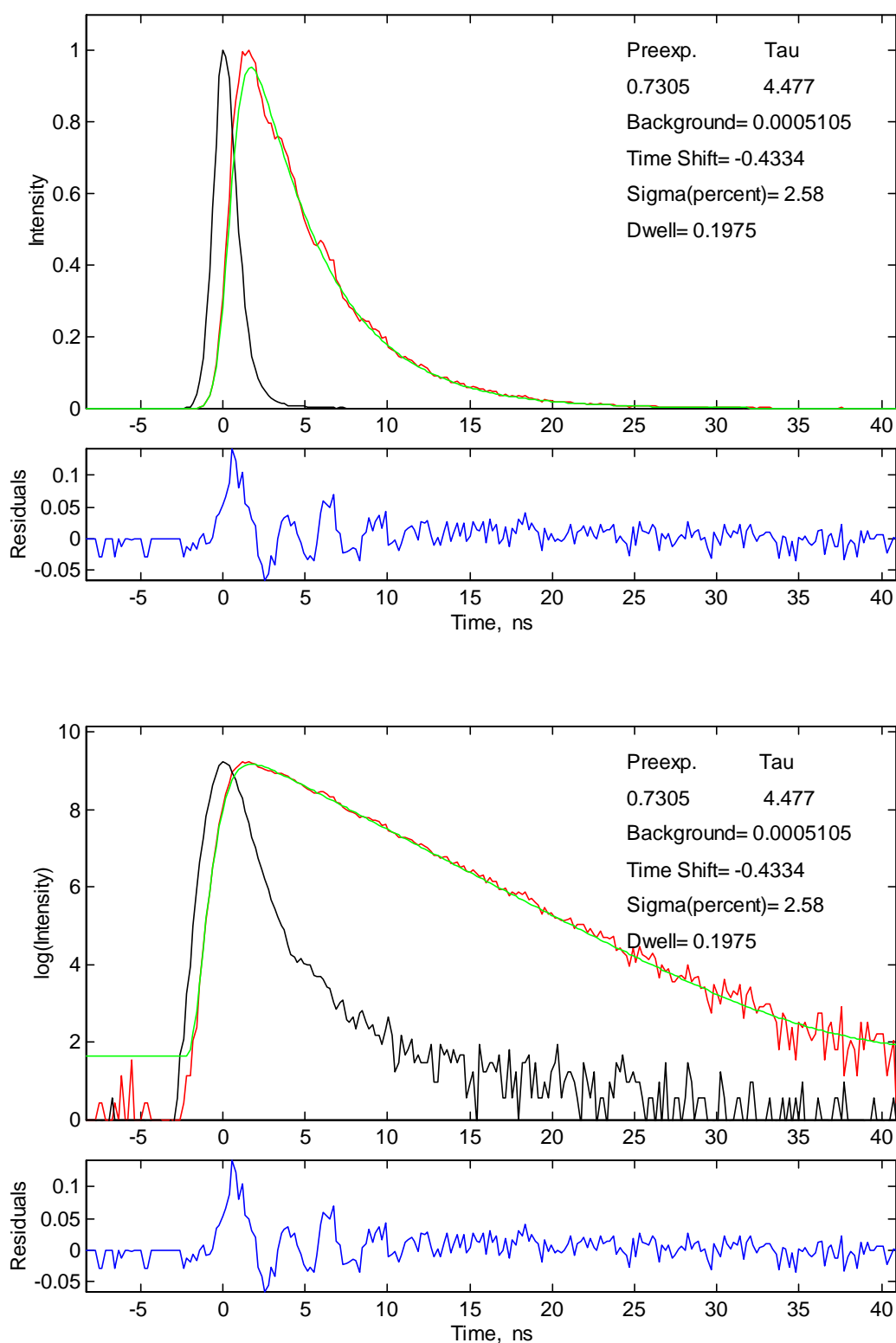
Tabela IX

Ułamek molowy polarniej składowej x_{POL}	Wydajność kwantowa fluorescencji ϕ ± 0.05	Czas życia fluorescencji ± 0.2 τ_F [ns] ± 0.2 ns	Promienista stała zaniku stanu wzbudzonego $k_R \cdot 10^{-8}$ [s ⁻¹] $\pm 0.01 \cdot 10^{-8}$ s ⁻¹	Bezpromienista stała zaniku stanu wzbudzonego $k_{NR} \cdot 10^{-8}$ [s ⁻¹] $\pm 0.01 \cdot 10^{-8}$ s ⁻¹
<i>toluen-acetonitryl</i>				
0.0	0.50	4.5	1.11	1.11
0.1	-	4.7	-	-
0.2	0.54	5.0	1.08	0.92
0.4	-	5.1	-	-
0.6	0.54	5.3	0.83	0.88
0.8	0.54	5.5	0.98	0.84
1.0	0.56	5.7	0.98	0.77
<i>toluen-metanol</i>				
0.0	0.50	4.5	1.11	1.11
0.1	-	4.8	-	-
0.2	0.47	4.7	0.90	1.02
0.4	0.47	5.0	0.94	1.06
0.6	0.42	5.0	0.84	1.16
0.8	0.39	4.8	0.81	1.27
0.9	-	4.3	-	-
1.0	0.33	4.1	0.80	1.63

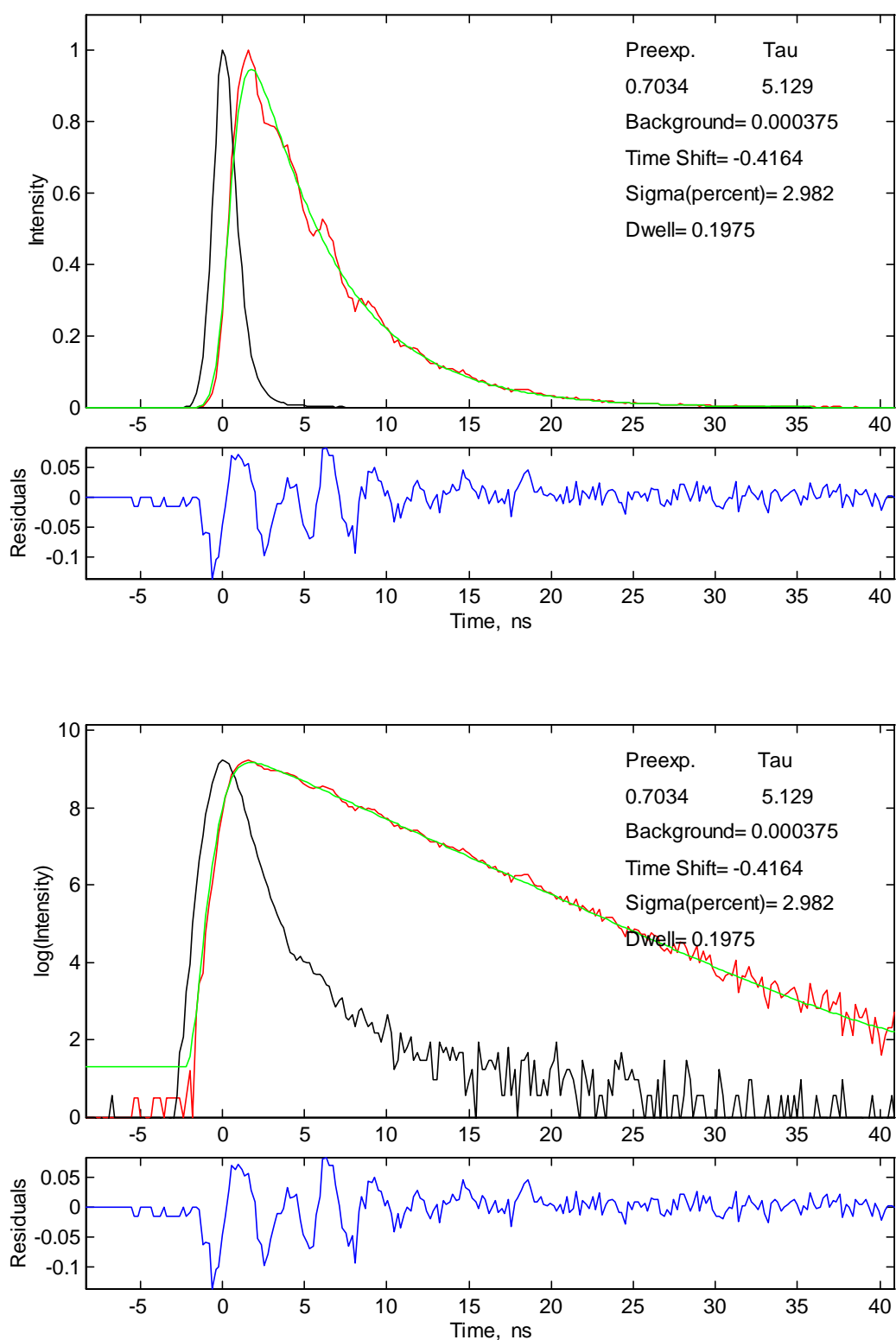
Na rysunkach 3.14-3.18 przedstawiono wybrane dopasowania obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej.

Analizując zależność czasów życia fluorescencji C153 od stężenia acetonitrylu w toluenie można powiedzieć, że na czas życia stanu wzbudzonego może wpływać fakt uporządkowania dipoli wokół solwatokompleksu (asocjatu). Wzrost czasu życia wraz ze wzrostem stężenia acetonitrylu spowodowany jest zatem solwatacją wzbudzonego solwatokompleksu polarnymi cząsteczkami. Dla zakresu stężeń $0.0 < x_{\text{ACN}} < 0.2$ transport cząsteczek jest limitowany dyfuzyjnie i przy tych stężeniach acetonitrylu wyznaczone czasy życia mogą dotyczyć czystej kumaryny, o większym momencie dipolowym niż solwatokompleks. Efekt stabilizacji jest tu zatem silniejszy, czym można wytłumaczyć większy współczynnik kierunkowy prostej poprowadzonej przez trzy pierwsze punkty pomiarowe (rys. 3.12).

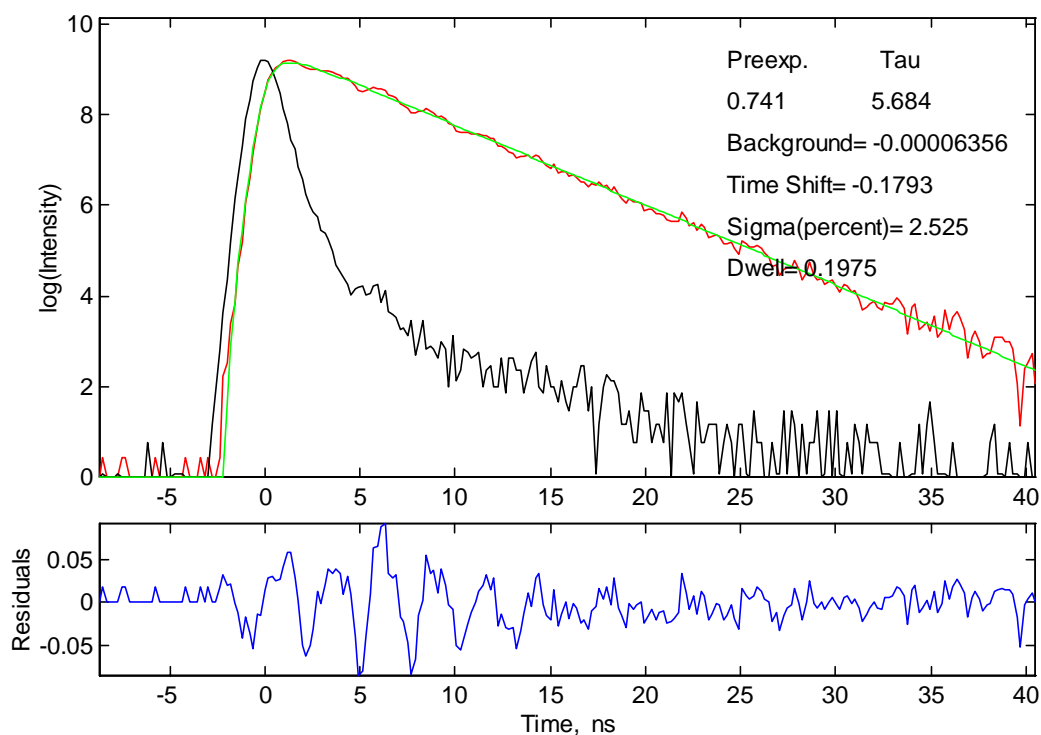
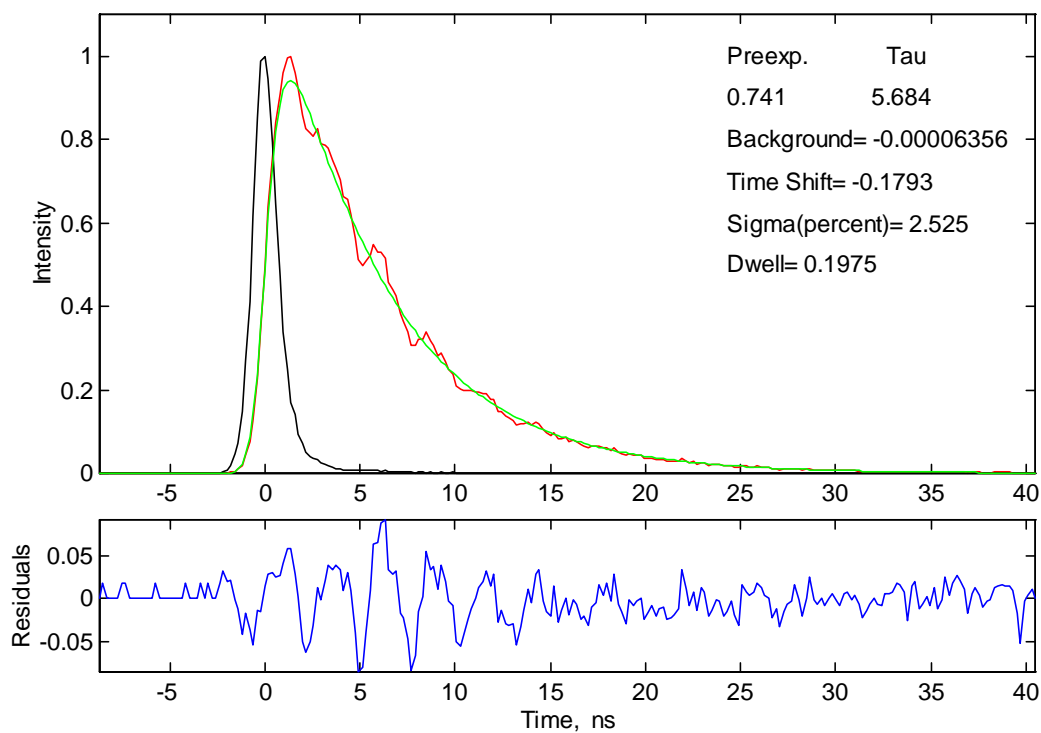
W przypadku mieszanin toluenu z metanolem zależność przedstawioną na rysunku 3.13 można wytłumaczyć zakładając, że czas życia solwatokompleksu C153-[MeOH]_x w hipotetycznym układzie zawierającym tylko rozpuszczalnik niepolarny jest dłuższy niż czas życia czystej kumaryny. Wiązania wodorowe tworzące się pomiędzy solwatokompleksem a metanolem mogą wpływać na całość nakładania stanu podstawowego i wzbudzonego i w ten sposób powodować wzrost szybkości relaksacji stanu wzbudzonego w sposób bezpromienisty o czym świadczy zresztą szybki wzrost bezpromienistej stałej zaniku ze wzrostem stężenia metanolu w układzie. Natomiast dla zakresu stężeń $0.0 < x_{\text{MeOH}} < 0.2$ czasy życia mogą dotyczyć czystej kumaryny podobnie jak w przypadku mieszanin toluenu z acetonitrylem.



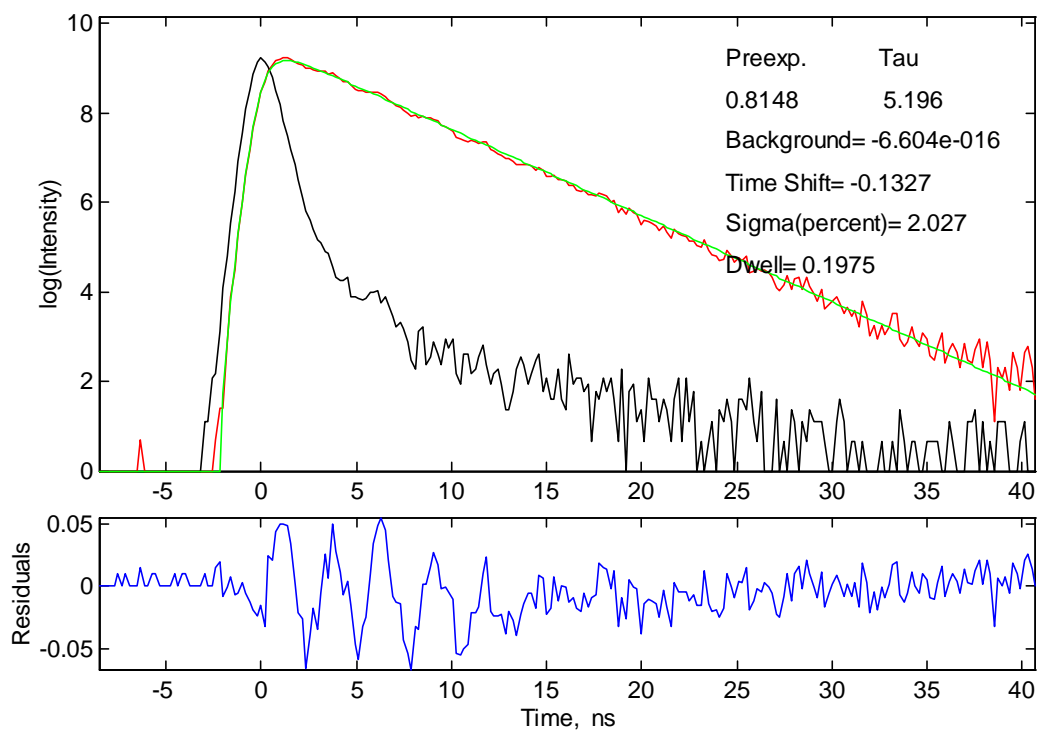
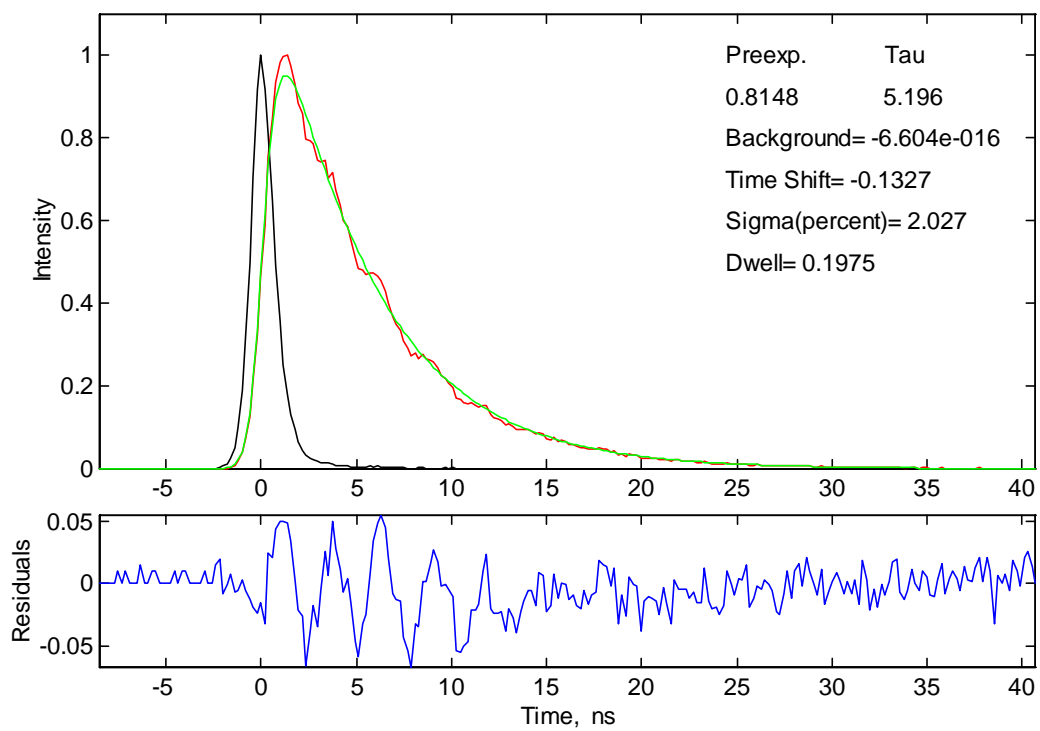
Rys. 3.14. Przykład dopasowania obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C153 w toluenie. Rysunek dolny przedstawia logarytmiczną postać równania 2.9. Kolorem czarnym oznaczono impuls światła wzbudzającego, czerwonym krzywą rejestrowaną przez aparaturę, zielonym dopasowany zanik rzeczywisty. Krzywa niebieska to funkcja różnic ważonych.



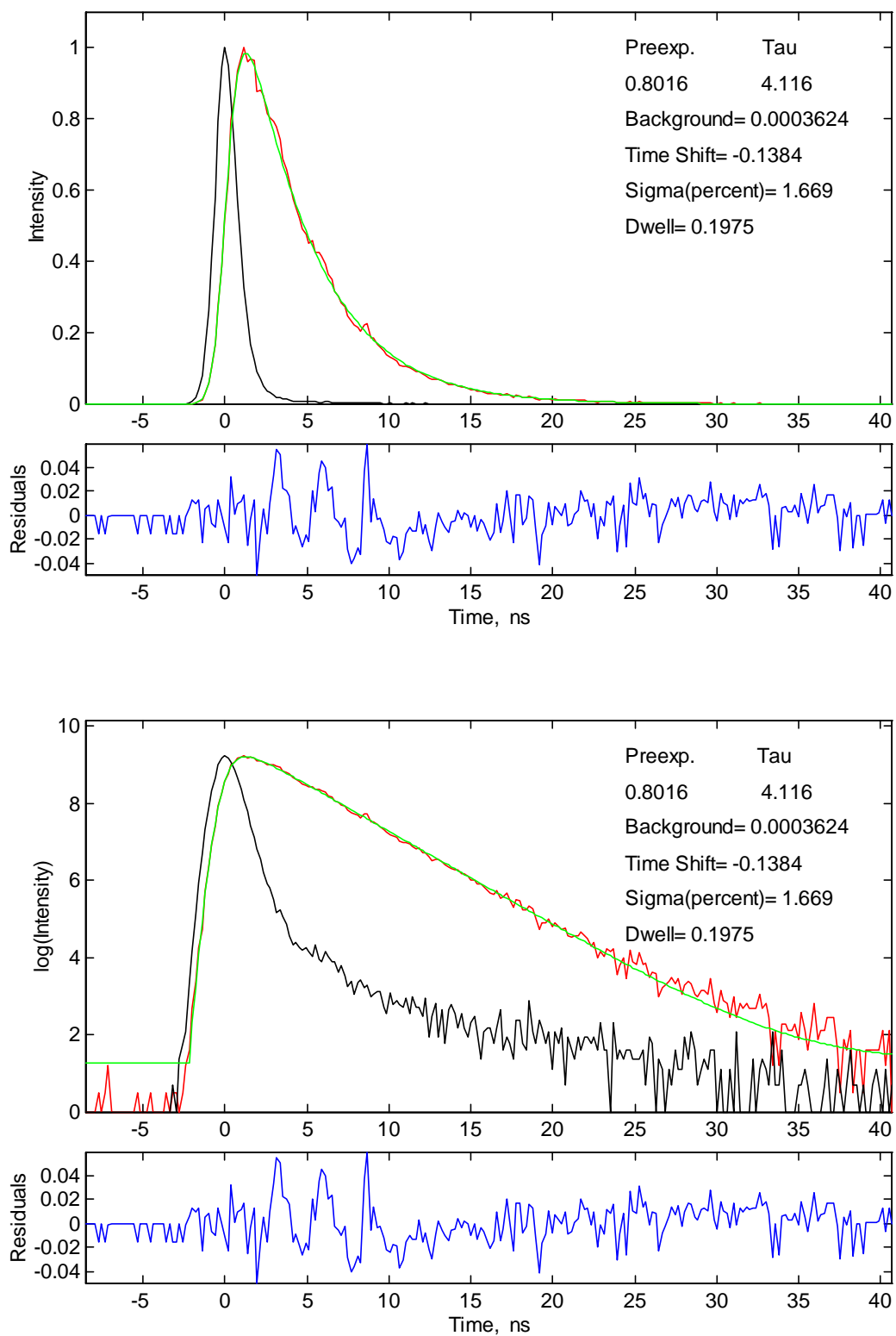
Rys. 3.15. Przykład dopasowania obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C153 w mieszaninie toluen-acetonitryl, $x_{ACN} = 0.4$.



Rys. 3.16. Przykład dopasowania obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C153 w acetonitrylu.



Rys. 3.17. Przykład dopasowania obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C153 w mieszaninie toluen-metanol, $x_{MeOH}=0.2$.



Rys. 3.18. Przykład dopasowania obliczonej krzywej zaniku światła fluorescencji do krzywej zmierzonej dla C153 w metanolu.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy przebadano zachowanie się fluoryzującego barwnika, tzw. kumaryny 153 w dwuskładnikowych układach rozpuszczalnikowych toluen-metanol i toluen-acetonitryl.

Stwierdzono, że w tego typu układach należy brać pod uwagę dwa efekty solwatacyjne: wzbogacanie otoczek solwatacyjnych tworzących się wokół fluoryzujących molekuł bardziej polarnymi składowymi mieszanin oraz tworzenie się asocjatów pomiędzy molekułami barwnika a rozpuszczalnikiem. Solwatokompleksy C153-[CH₃CN]_x oraz C153-[MeOH]_x mają mniejsze momenty dipolowe niż czysta kumaryna, co przejawia się wpływem na położenia pasm absorpcyjnych; na krzywej opisującej położenie pasma w funkcji ułamka molowego polarnej składowej pojawia się minimum. Można zatem przypuszczać, że dla wyższych stężeń polarnych składowych pole reakcji Onsagera działa na solwatokompleks, a ponieważ ma on mniejszy moment dipolowy przesunięcie pasma będzie mniejsze niż przesunięcie pasma odpowiadające niesolwatowanej molekułce barwnika. Jeżeli badana kumaryna jest w stanie wzbudzonym to solwatokompleksy tworzą się dla niższych stężeń polarnych składowych niż w przypadku stanu podstawowego, po wzbudzeniu barwnika zwiększa się bowiem jego moment dipolowy. Proces ten jest limitowany dyfuzyjnie. Solwatokompleksy tworzące się pomiędzy kumaryną i metanolem są trwalsze od kompleksów kumaryny z acetonitrylem. Te pierwsze wzmacniane są wiązaniem wodorowym. Mierząc czasy życia fluorescencji zaobserwowano efekt stabilizacji solwatokompleksów C153 z acetonitrylem przez polarne cząsteczki acetonitrylu, który rośnie wraz ze wzrostem ich stężenia. Ponadto zaobserwowano, że czas życia solwatokompleksu C153-[MeOH]_x jest dłuższy od czasu życia czystej kumaryny. Wzrost stężenia metanolu w tym układzie powoduje szybszy zanik stanu wzbudzonego.

Bardzo ciekawe mogłyby okazać się badania opisanych w pracy zjawisk zachodzących w dwuskładnikowych układach rozpuszczalnikowych metodami pomiaru widm fluorescencji z rozdzielnością w czasie. Mogłyby one w dokładniejszy sposób opisać kinetykę zachodzących procesów a także pomóc w interpretacji już zaobserwowanych zjawisk. Można byłoby przeprowadzić również podobne badania używając barwników których moment dipolowy zmniejsza się po wzbudzeniu.

OPIS OPROGRAMOWANIA

5.1. Program do wyznaczania krzywej czułości fluorymetru

Program FLUOCAL, uruchamiany w środowisku MATLAB firmy *MathWorks* napisano w celu wyznaczenia krzywej czułości fotopowielacza, którą używano do obróbki widm fluorescencji (Rozdz. 2.2). Po uruchomieniu program ładuje macierz kalibracyjną zawierającą widma wzorców fluorymetrycznych wyznaczone przez Lipperta [24]. Do programu należy wczytać zarejestrowane przez kalibrowany fluorymetr widma (pomiaru należy przeprowadzić w temperaturze pokojowej, w macierzy kalibracyjnej zapisano bowiem widma zarejestrowane w tej właśnie temperaturze) w formie plików ASCII, zawierające w jednej kolumnie długość fali, w drugiej intensywności, odejmując od nich wcześniej tło termiczne i szumy aparaturowe. Widma powinny być rejestrowane w temperaturze pokojowej, macierz kalibracyjna zapisana w pliku `lippert.lit` zawiera widma zarejestrowane w tej właśnie temperaturze. Program wyznacza następnie faktor korekcyjny na podstawie wzoru 2.1. Ponieważ widma wzorcowe i mierzone rejestrowane są dla różnych długości fali, program stosuje procedurę interpolacyjną opartą na przedstawieniu interpolowanego widma wielomianami sklejonymi trzeciego stopnia [28]. Węzłami interpolacji jest widmo mierzone, zarejestrowane dla większej ilości punktów niż wzorcowe (zwiększenie dokładności). Następnie program dopasowuje do siebie tak wyznaczone faktory metodą najmniejszych kwadratów (wzór 2.5). Kod programu zamieszczony jest poniżej.

Procedury uruchamiające program:

fluocal.m

```
% fluocal
path(path,'fluocal');
clc;
fluotext;
fluoini;
end
```

fluotekst.m

```
%fluotext
clc;
disp(' ');
disp('          Program FLUOCAL do wyznaczania krzywej czułości
fluorymetru');
disp('          metodą pomiaru fluorescencji roztworów
wzorcowych');
disp(' ');
disp('          Robert Królicki 1998');
disp(' ');
disp(' ');
disp('          Naciśnij dowolny klawisz...')
pause;
end
```

fluoini .m

```
%fluoini
clc;
wybor=0;
while wybor<6;
wybor=menu('          FLUOCAL          ',...
'Wczytaj','Dopasuj','Pokaż','Zapisz','Pomoc','Wyjście');
if wybor==1
    loadpom;
    wybor=1;
elseif wybor==2
    fitcc;
elseif wybor==3
    dispfak;
elseif wybor==4
    savecc;
elseif wybor==5
    helpfile;
elseif wybor==6
wybor=6;
end
end
end
```

Procedury menu „FLUOCAL”:

```
loadpom.m

%loadpom
clear;
n=0;
while n<7;
n=menu('Wczytaj widmo:',...
'DMANS','AMFTI','CHININA','BETNAF','Faktor','Zapisz','Powrót');
if n==1
    clc;
    lmlam=1    % lambda
    lmwid=3
    lnpocz=50
    lnkonc=76
    kol='r'
    clc;
    czytdat;
    normdat;
elseif n==2
    clc;
    lmlam=1    % lambda
    lmwid=4
    lnpocz=30
    lnkonc=66
    kol='y'
    clc;
    czytdat;
    normdat;
elseif n==3
    clc;
    lmlam=1    % lambda
    lmwid=6
    lnpocz=18
    lnkonc=61
    kol='c'
    clc;
    czytdat;
    normdat;
elseif n==4
    clc;
    lmlam=1    % lambda
    lmwid=7
    lnpocz=1
    lnkonc=46
    kol='b'
    clc;
    czytdat;
    normdat;
elseif n==5
    fakini;
    clc;
elseif n==6
```



```

    savefile;
elseif n==7
    n=7;
end
end
end

```

fitcc.m

```

%fitcc
fakfile1=input('Podaj nazwę pliku "GŁÓWNY"
','s');
eval(['load ',fakfile1,'.asc']);
eval(['faktor1= ',fakfile1,';']);
fakfile2=input('Podaj nazwę pliku "DOPASOWYWANY"
','s');
eval(['load ',fakfile2,'.asc']);
eval(['faktor2= ',fakfile2,';']);
ldan1 =length(faktor1(:,[2]));
ldan2 =length(faktor2(:,[2]));
sumil=0.0;
sumkw=0.0;
f=0.0;

for j=1:ldan1
    for i=1:ldan2
        if faktor2(i,[1]) == faktor1(j,[1])
            sumil=sumil+faktor1(j,[2]).*faktor2(i,[2]);
            sumkw=sumkw+faktor2(i,[2]).^2;
        end
    end
end

f=sumil/sumkw;
faktor22=faktor2;
faktor2(:,[2])=faktor2(:,[2]).*f;

poczfak1=faktor1(1,[1]);
poczfak2=faktor2(1,[1]);
if poczfak1 > poczfak2
    ldan3=1+(poczfak1-poczfak2)/250;
    faktor11=faktor1;
    faktor1(ldan3:ldan1,:)=[];
else
    ldan3=1+(poczfak2-poczfak1)/250;
    faktor11=faktor1;
    faktor1(ldan3:ldan1,:)=[];
end
save faktor3.dat faktor1 faktor2 -ascii;
end

```

dispfak.m

```

%dispfak
load faktor3.dat -ascii;

plot(faktor3(:,[1]),faktor3(:,[2]),faktor11(:,[1]),faktor11(:,[2])...
,faktor22(:,[1]),faktor22(:,[2]));
legend('Faktor','"Główny"', '"Dopasowywany"' );

```

```

xlabel('Liczba falowa [cm-1]');
ylabel('Faktor');
end

```

savecc.m

```

%savecc
[fakname,droga]=uiputfile('*.asc','Zapisz faktor');
fname=[droga fakname];
eval(['save ',fname,' faktor3',' -ascii']);
end

```

helpfile.m

```

%helpfile
disp(' ');
disp(' POMOC PROGRAMU FLUOCAL');
disp(' ');

disp(' Program FLUOCAL służy do wyznaczania krzywej czułości
fluorymetru metodą pomiaru ');
disp(' fluorescencji roztworów wzorcowych ');
disp(' ');
disp(' Opcja: ');
disp(' ');
disp('"Wczytaj" -umożliwia załadowanie pliku -ascii (w pierwszej
kolumnie długość fali [nm] w ');
disp('          drugiej intensywności fluorescencji), wymagane
rozszerzenie ".asc". ');
disp(' ');
disp('          Podopcje:');
disp(' ');
disp('          "DMANS" -plik z widmem dimetyloaminonitrostilbenu ');
disp('          "AMFTI" - -II- aminoftalimidu ');
disp('          "CHININA" - -II- chininy');
disp('          "BETNAF" - -II- betanaftolu');
disp('          "Faktor" -wyznacza faktor korekcyjny dla pojedynczego
widma ');
disp('          "Zapisz" -zapisuje faktor do pliku -ascii, wymagane
rozszerzenie ".asc".');
disp('          "Powrót" -wraca do głównego okna');
disp(' ');
disp(' "Dopasuj" -umożliwia załadowanie dwóch plików tzw. "głównego" i
"dopasowywanego", pliki ');
disp('          te są następnie dopasowywane do siebie metodą
najmniejszych kwadratów tworząc ');
disp('          faktor korekcyjny dla większego zakresu liczby
falowej. ');
disp(' "Pokaż" -dopasowany faktor przedstawia na wykresie. ');
disp(' "Zapisz" -zapisuje dopasowany faktor, wymagane rozszerzenie
".asc". ');
disp(' "Pomoc" -pomoc. ');
disp(' "Wyjście" -wyjście z programu');
end

```

Procedury menu „Wczytaj widmo”:

czytmdat.m

```
%czytmdat
clear widmo;
pomfile=input('Podaj nazwę pliku ze zmierzonym widmem
','s');
eval(['load ',pomfile,'.dat']);
eval(['widmo= ',pomfile, ';']);
clf;
plot(widmo(:,[1]),widmo(:,[2]),kol);
xlabel('Długość fali [nm]');
ylabel('Intensywność');
title('Wczytane widmo');
%[x,y]=ginput(2);
end
```

normmdat.m

```
%normdat
inten=widmo(:,[2]);
dlugosc=length(inten);
maks=inten(1);

for i=2:dlugosc
    if maks <= inten(i)
        maks=inten(i);
    end
end

for i=1:dlugosc
    inten(i)=(inten(i)/maks)*100;
end
widmo(:,[2])=inten;
end
```

savefile.m

```
%savefile
%faktor=faktor([cut1:cut2],:);
[fakname,droga]=uiputfile('*.asc','Zapisz faktor');
fname=[droga fakname];
eval(['save ',fname,' faktor',' -ascii']);
end
```

fakini.m

```
%fakini
clc;
clf;
clear faktor;
clear inten;
load lippert.lit;
inten=interp1(widmo(:,[1]),widmo(:,[2]),lippert([lnpocz:lnkonc],[2]),'spline');
```

```

faktor(:,[1])=lippert([lnpocz:lnkonc],[1])
faktor(:,[2])=lippert([lnpocz:lnkonc],[lmwid])./inten;
plot(faktor(:,[1]),faktor(:,[2]),kol);

[x,y]=ginput(2);
cut1=1;
cut2=length(faktor(:,[2]));

if x(1) < x(2)

    for i=1:length(faktor(:,[1]))
        if faktor(i,[1])>x(2)
            cut1=cut1+1;
        end
        if faktor(i,[1])<x(1)
            cut2=cut2-1;
        end
    end

else

    for i=1:length(faktor(:,[1]))
        if faktor(i,[1])<x(2)
            cut1=cut1+1;
        end
        if faktor(i,[1])>x(1)
            cut2=cut2-1;
        end
    end

end
clc;
end
plot(faktor([cut1:cut2],[1]),faktor([cut1:cut2],[2]),kol);
xlabel('Liczba falowa [cm-1]');
ylabel('Faktor')
faktor=faktor([cut1:cut2],:);
clc;
end

```

Plik kalibracyjny lippert.lit:

30250.	330.	.0	.0	.0	.0	9.0
30000.	333.	.0	.0	.0	.0	22.0
29750.	336.	.0	.0	.0	.0	42.0
29500.	339.	.0	.0	.0	.0	60.5
29250.	342.	.0	.0	.0	.0	76.0
29000.	345.	.0	.0	.0	.0	86.0
28750.	348.	.0	.0	.0	.0	93.0
28500.	351.	.0	.0	.0	.0	98.0
28250.	354.	.0	.0	.0	.0	100.0

28000.	357.	.0	.0	.0	.0	98.0
27750.	360.	.0	.0	.0	.0	93.0
27500.	364.	.0	.0	.0	.0	87.0
27250.	367.	.0	.0	.0	.0	79.5
27000.	370.	.0	.0	.0	.0	73.0
26750.	374.	.0	.0	.0	.0	67.5
26500.	377.	.0	.0	.0	.0	63.0
26250.	381.	.0	.0	.0	.0	60.5
26000.	385.	.0	.0	.0	1.0	60.5
25750.	388.	.0	.0	.0	2.5	62.5
25500.	392.	.0	.0	.0	4.0	66.0
25250.	396.	.0	.0	.0	6.5	70.0
25000.	400.	.0	.0	.0	10.5	75.0
24750.	404.	.0	.0	.0	15.0	79.0
24500.	408.	.0	.0	.0	21.0	82.5
24250.	412.	.0	.0	.0	29.5	85.5
24000.	416.	.0	.0	.0	37.5	86.5
23750.	421.	.0	.0	.0	46.0	86.5
23500.	426.	.0	.0	.0	55.5	84.5
23250.	430.	.0	.0	.0	65.5	81.0
23000.	435.	.0	.0	1.0	74.0	76.0
22750.	439.	.0	.0	1.5	82.5	70.5
22500.	444.	.0	1.5	3.0	89.0	64.5
22250.	449.	.0	2.0	6.0	94.5	58.0
22000.	454.	.0	3.0	11.0	98.0	51.5
21750.	459.	.0	6.0	17.5	99.5	45.0
21500.	466.	.0	10.5	28.0	100.0	39.0
21250.	471.	.0	16.0	39.5	98.5	33.0
21000.	476.	.0	23.5	53.0	95.5	27.5
20750.	482.	.0	32.5	66.0	90.0	23.0
20500.	488.	.0	41.5	77.5	84.5	19.0
20250.	494.	.0	51.0	87.5	78.5	15.5
20000.	500.	.0	61.0	94.5	71.5	12.5
19750.	507.	.0	71.5	98.5	65.0	10.0
19500.	513.	.0	80.0	100.0	58.5	8.5
19250.	519.	.0	87.0	98.5	52.5	7.0
19000.	527.	.0	93.5	95.0	46.0	6.0
18750.	533.	.0	97.5	90.0	40.5	.0
18500.	541.	.0	99.5	82.5	34.5	.0
18250.	548.	.0	99.5	73.0	28.5	.0
18000.	556.	1.5	97.5	65.0	24.0	.0

17750.	564.	2.0	95.0	56.5	20.5	.0
17500.	572.	2.5	91.5	50.0	18.0	.0
17250.	579.	4.0	87.0	44.0	16.0	.0
17000.	588.	6.0	82.5	38.5	14.0	.0
16750.	597.	9.0	78.0	33.5	11.5	.0
16500.	606.	13.0	73.0	29.5	9.5	.0
16250.	614.	17.5	68.0	25.5	7.5	.0
16000.	625.	24.0	61.5	22.0	6.0	.0
15750.	634.	32.0	55.5	19.0	4.5	.0
15500.	646.	41.0	50.0	16.0	3.0	.0
15250.	657.	51.0	45.0	13.0	1.5	.0
15000.	667.	61.5	40.5	10.0	.0	.0
14750.	678.	72.0	35.5	7.5	.0	.0
14500.	690.	81.0	31.0	5.0	.0	.0
14250.	703.	88.0	27.5	3.0	.0	.0
14000.	715.	94.0	23.5	1.5	.0	.0
13750.	728.	98.0	20.0	.0	.0	.0
13500.	742.	100.0	17.0	.0	.0	.0
13250.	755.	98.5	13.5	.0	.0	.0
13000.	769.	95.0	11.0	.0	.0	.0
12750.	785.	89.0	8.5	.0	.0	.0
12500.	800.	80.5	6.0	.0	.0	.0
12250.	817.	70.5	4.0	.0	.0	.0
12000.	833.	60.0	2.0	.0	.0	.0
11750.	852.	50.5	.0	.0	.0	.0
11500.	870.	41.5	.0	.0	.0	.0
11250.	888.	32.5	.0	.0	.0	.0
11000.	909.	24.5	.0	.0	.0	.0
10750.	931.	18.5	.0	.0	.0	.0
10500.	953.	12.5	.0	.0	.0	.0

W pliku zapisane są kolejno w kolumnach: liczba falowa [cm^{-1}], długość fali [λ], unormowane do maksimum widma: 4-(dimetyloamino)-4'-nitrostilbenu, m-(dimetyloamino)-nitrobenzenu (nie wykorzystywane przez program), 3-aminofталimidu, chininy i β -naftolu.

5.2. Program liczący gęstość optyczną

Program AVABS służy do wyznaczania całkowitej energii absorbowanej przez badaną substancję, używano go do obliczania gęstości optycznych potrzebnych przy wyznaczaniu wydajności kwantowych (Rozdz. 2.3.). Po uruchomieniu należy wczytać widmo emisyjne filtra używanego do pomiarów, a następnie widmo absorpcyjne substancji. Program czyta pliki ASCII, z wartościami długości fali w pierwszej kolumnie i intensywnościami emisji lub absorbancją w drugiej. Po interpolacji metodą sklejaną wielomianów trzeciego stopnia program oblicza gęstość optyczną na podstawie wzoru 2.7. Procedury interpolacyjne `splint` i `spline` zaczerpnięto z biblioteki *Numerical Recipes* [29]. Kod programu napisanego w języku FORTRAN 77 przedstawiony jest poniżej. Program skompilowano przy pomocy kompilatora *FORTRAN Visual Workbench v 1.0* firmy *Microsoft*.

```
PROGRAM          AVABS
C
PARAMETER      (MAXDAN=1000)
INTEGER        LDAN1,LDAN,K,LOBR
REAL           XLAM(MAXDAN),INTENFILTR(MAXDAN),LAMBDA(MAXDAN)
+             ,INTENABS(MAXDAN),YP1,YPN,Y,Y2(MAXDAN),SUMIFABS
+             ,SUMIF,AVABS(50)
CHARACTER*30   FILTR,ABSORPCJA(50),PROBLEM*1,NAZWA,NAZWAFILTR

LOBR=1
10 CONTINUE
C
WRITE(*,*)'Podaj adres pliku z widmem filtra'
READ(*,'(A)') NAZWAFILTR
FILTR=NAZWAFILTR
CALL CZYTDAN(FILTR,XLAM,INTENFILTR,LDAN1)
WRITE(*,*)'Podaj adres pliku z widmem absorpcyjnym'
READ(*,'(A)') ABSORPCJA(LOBR)
C
C-----
C                               ZEROWANIE TABLIC
C-----
C
DO K=1,LDAN
  LAMBDA(K)=0.0
  INTENABS(K)=0.0
  Y2(K)=0.0
ENDDO
YP1=0.0
YPN=0.0
Y=0.0
SUMIF=0.0
SUMIFABS=0.0
C-----
C                               OBLICZENIA
```

```

C-----
      CALL CZYTDAN(ABSORPCJA(LOBR),LAMBDA,INTENABS,LDAN)
      YP1=(INTENABS(2)-INTENABS(1))/(LAMBDA(2)-LAMBDA(1))
      YPN=(INTENABS(LDAN)-INTENABS(LDAN-1))/(LAMBDA(LDAN)-LAMBDA(LDAN-
1)
      +)
      CALL SPLINE(LAMBDA,INTENABS,LDAN,YP1,YPN,Y2)
      DO I=1,LDAN1
         X=XLAM(I)
         CALL SPLINT(LAMBDA,INTENABS,Y2,LDAN,X,Y)
         SUMIF=SUMIF+INTENFILTR(I)

      SUMIFABS=SUMIFABS+INTENFILTR(I)*Y
      ENDDO
      AVABS(LOBR)=SUMIFABS/SUMIF
C-----
C                                     WYNIKI
C-----
      WRITE(*,*)'Srednia absorbcancja w zakresie pasma filtra:
',AVABS(LO
      +BR)
      WRITE(*,*)'Kontynuowac ? (wpisz "n" jesli nie)'
      READ(*,'(A)') PROBLEM
      IF(PROBLEM.EQ.'N'.OR.PROBLEM.EQ.'n')THEN
         GOTO 60
      ELSE
         LOBR=LOBR+1
         GOTO 10
      ENDIF
60  CONTINUE
      NAZWA='AVABS.TXT'
      OPEN(20,FILE=NAZWA,ERR=999)
      DO I=1,LOBR
         WRITE(20,*) ABSORPCJA(I),AVABS(I)
      ENDDO
      ENDFILE 20
      CLOSE(20)
      STOP
999  WRITE(*,*)'Nie mozna otworzyc pliku "AVABS.TXT"'
      END
C-----
      SUBROUTINE SPLINT(XA,YA,Y2A,N,X,Y)

      REAL*4  XA[huge](1),YA[huge](1),Y2A[huge](1)

      KLO=1
      KHI=N
1  IF (KHI-KLO.GT.1) THEN
      K=(KHI+KLO)/2
      IF (XA(K).GT.X) THEN
         KHI=K
      ELSE
         KLO=K
      ENDIF
      GO TO 1
   ENDIF
      H=XA(KHI)-XA(KLO)
      IF (H.EQ.0.0) PAUSE 'Bad XA input.'
      A=(XA(KHI)-X)/H
      B=(X-XA(KLO))/H
      Y=A*YA(KLO)+B*YA(KHI) +

```



```

*          ((A**3-A)*Y2A(KLO)+(B**3-B)*Y2A(KHI))*(H**2)/6.0
RETURN
END

SUBROUTINE SPLINE (X,Y,N,YP1,YPN,Y2)

PARAMETER (NMAX=4004)
REAL*4 X[huge](1),Y[huge](1),Y2[huge](1)
REAL*4 U[huge](NMAX)

IF (YP1.GT..99E30) THEN
    Y2(1)=0.0
    U(1)=0.0
ELSE
    Y2(1)=-0.5
    U(1)=(3.0/(X(2)-X(1)))*((Y(2)-Y(1))/(X(2)-X(1))-YP1)
ENDIF
DO 11 I=2,N-1
    SIG=(X(I)-X(I-1))/(X(I+1)-X(I-1))
    P=SIG*Y2(I-1)+2.0
    Y2(I)=(SIG-1.0)/P
    U(I)=(6.0*((Y(I+1)-Y(I))/(X(I+1)-X(I))-(Y(I)-Y(I-1))
*       /((X(I)-X(I-1)))/(X(I+1)-X(I-1))-SIG*U(I-1)))/P
11 CONTINUE
IF (YPN.GT..99E30) THEN
    QN=0.0
    UN=0.0
ELSE
    QN=0.5
    UN=(3.0/(X(N)-X(N-1)))*(YPN-(Y(N)-Y(N-1))/(X(N)-X(N-1)))
ENDIF
Y2(N)=(UN-QN*U(N-1))/(QN*Y2(N-1)+1.0)
DO 12 K=N-1,1,-1
    Y2(K)=Y2(K)*Y2(K+1)+U(K)
12 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE NORMAKS(Y,N)
PARAMETER (M=1000)
REAL Y(M),MAX
INTEGER N,POCZ
POCZ=1
MAX=Y(POCZ)
10 IF(POCZ.LT.N)THEN
    IF(MAX.LT.Y(POCZ+1))THEN
        MAX=Y(POCZ+1)
    ENDIF
    POCZ=POCZ+1
    GOTO 10
ENDIF
DO I=1,N
    Y(I)=(Y(I)/MAX)
ENDDO
RETURN
END

SUBROUTINE CZYTDAN(NAZWADAT,X,Y,LDAN)
PARAMETER(MAXDAT=1000)
REAL X(MAXDAT),Y(MAXDAT)
INTEGER LDAN

```

```

CHARACTER*30 NAZWADAT
OPEN(11,FILE=NAZWADAT,ERR=998)
LDAN=1
10 IF(LDAN.LT.MAXDAT)THEN
    READ(11,*,END=111,IOSTAT=IO,ERR=991) X(LDAN), Y(LDAN)
    LDAN=LDAN+1
    GOTO 10
ENDIF
GOTO 111
998 WRITE(*,*)'Nie mozna otworzyc pliku ',NAZWADAT
STOP
991 WRITE(*,*)'Blad w pliku',nazwadat,': ',IO
STOP
111 CLOSE(11)
LDAN=LDAN-1
RETURN
END

```

5.3. Program liczący pierwszy moment widma

Program FIMOFREQ służy do obliczania pierwszego momentu widma; czyta pliki ASCII, z wartościami liczby falowej w pierwszej kolumnie i intensywnościami emisji w drugiej. Kod programu napisanego w języku FORTRAN 77 przedstawiony jest poniżej. Program skompilowano przy pomocy kompilatora *FORTRAN Visual Workbench v 1.0* firmy *Microsoft*.

```

PROGRAM FIMOFREQ
C
PARAMETER      (MAX=2000,MAXOBR=50)
CHARACTER*40    NAZWA(MAXOBR),NAZWA1,WYBOR*1,PROBLEM*1,ZAPIS*3
REAL           AV(MAXOBR),NI(MAX),INTEN(MAX),SUMINTEN(MAXOBR)
+             ,SUMINNI(MAXOBR)
INTEGER        I,LDAN,LOBR
LOGICAL        JEST
C
WRITE(*,*)'Program oblicza srednia czestosc pasma.'
ZAPIS='TAK'
LOBR=1
5 WRITE(*,*)'Podaj adres pliku z danymi '
READ(*,'(A)') NAZWA(LOBR)
INQUIRE(FILE=NAZWA(LOBR),EXIST=JEST)
IF(.NOT.JEST)THEN
    WRITE(*,*)'Nie mozna znalezc pliku o podanej nazwie'
    WRITE(*,*)'Sprobojemy jeszcze raz ? (t/n)'
    READ(*,'(A)') WYBOR
    IF(WYBOR.EQ.'T'.OR.WYBOR.EQ.'t') GOTO 5
    STOP
ENDIF
IF(ZAPIS.EQ.'TAK')THEN

```

```

WRITE(*,*)'Zapisywac wyniki? (t/n)'
READ(*,'(A)') PROBLEM
IF(PROBLEM.EQ.'T'.OR.PROBLEM.EQ.'t')THEN
  WRITE(*,*)'Podaj nazwe pliku z wynikami'
  READ(*,'(A)') NAZWA1
ENDIF
ELSEIF(ZAPIS.EQ.'NIE')THEN
  GOTO 7
ENDIF
7 CONTINUE
OPEN(10,FILE=NAZWA(LOBR),STATUS='OLD',ERR=999)
LDAN=1
10 IF(LDAN.LT.MAX)THEN
  READ(10,*,END=555,IOSTAT=IO,ERR=777) NI(LDAN),INTEN(LDAN)
  LDAN=LDAN+1
  GOTO 10
ELSE
  GOTO 20
ENDIF
GOTO 555
777 WRITE(*,*)'Blad w pliku ',NAZWA,': ',Io
STOP
555 CLOSE(10)

```

```

C-----
C                                     Oblicznia
C-----

```

```

AV(LOBR)=0.0
SUMINNI(LOBR)=0.0
SUMINTEN(LOBR)=0.0
DO I=1,LDAN
  SUMINNI(LOBR)=SUMINNI(LOBR)+INTEN(I)*NI(I)
  SUMINTEN(LOBR)=SUMINTEN(LOBR)+INTEN(I)
ENDDO
AV(LOBR)=SUMINNI(LOBR)/SUMINTEN(LOBR)

```

```

C-----
C                                     Zapis wynikow
C-----

```

```

DO i=1,10
  WRITE(*,*)
ENDDO
WRITE(*,*)'*****'
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)'Dla pliku ',NAZWA(LOBR)
WRITE(*,*)'srednia czestosc pasma, av = ',AV(LOBR)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)'*****'
DO I=1,10
  WRITE(*,*)
ENDDO
WRITE(*,*)'Kontynuowac program ? (t/n)'
12 READ(*,'(A)') WYBOR
IF(WYBOR.EQ.'T'.OR.WYBOR.EQ.'t') THEN
  ZAPIS='NIE'
  LOBR=LOBR+1
  GOTO 5
ELSEIF(WYBOR.EQ.'N'.OR.WYBOR.EQ.'n')THEN
  If(PROBLEM.EQ.'T'.OR.PROBLEM.EQ.'t')THEN
    OPEN(15,FILE=NAZWA1,ERR=998)
    DO I=1,LOBR
      WRITE(15,*) NAZWA(I),AV(I)

```

```
        ENDDO
        ENDFILE 15
        CLOSE(15)
    ENDIF
    GOTO 15
ELSE
    GOTO 12
ENDIF
15  CONTINUE
    STOP
998 WRITE(*,*)'Nie mozna otworzyc pliku ',NAZWA,' !'
    STOP
999 WRITE(*,*)'Nie mozna otworzyc pliku ',NAZWA,' !'
    STOP
20  WRITE(*,*)'Za duzo danych'
    STOP
    END
```

STRESZCZENIE

Celem pracy było zbadanie zjawiska solwatacji preferencyjnej kumaryny 153 w mieszaninach rozpuszczalników znacznie różniących się przenikalnościami dielektrycznymi. Otoczki solwatacyjne wokół barwnika badano w mieszaninach toluen-acetonitryl i toluen-metanol rejestrując widma absorpcji i emisji dla różnych ułamków molowych polarnych składowych. Zmierzono czasy życia i wyznaczono wydajności kwantowe fluorescencji kumaryny 153 w badanych układach. Zaobserwowano nieregularne przesunięcia pasm absorpcji i emisji w miarę zwiększania stężenia polarnej składowej, znacznie silniejsze dla pasm fluorescencji, świadczące o wzbogacaniu otoczki solwatacyjnej polarnymi molekułami. Zjawisko solwatowania molekuł barwnika bardziej polarnymi składnikami mieszanin zaobserwowano już przy bardzo niskich zawartościach acetonitrylu i metanolu w toluenie. Analizując wyniki pomiarów stwierdzono tworzenie się solwatokompleksów pomiędzy cząsteczkami barwnika a polarnymi cząsteczkami stosowanych rozpuszczalników. Pomiarы wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji pokazały odmienne zachowanie układów rozpuszczalnikowych z wiązaniem wodorowym w stosunku do układów toluen-acetonitryl, wskazując na odmienny mechanizm dezaktywacji stanu wzbudzonego.

LITERATURA

- [1] Barbara, P. F.; Jarzęba, W.; *Adv. Photochem.* **1990**, 15, 1.
- [2] Jarzęba, W.; Walker, G. C.; Johnson, A. E.; Barbara, P. F.; *Chem. Phys.* **1991**, 152, 57.
- [3] Maroncelli, M.; *J. Mol. Liq.* **1993**, 57, 1.
- [4] Onsager, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486.
- [5] Liptay, W.; *Angew. Chem.* **1969**, 81, 195.
- [6] Kawski, A.; *Fotoluminescencja roztworów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **1992**.
- [7] Mac Rae, E. G.; *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 562.
- [8] Bachszyjew, N. G.; *Opt. i Spejctr.* **1961**, 10, 717.
- [9] Bachszyjew, N. G.; *Opt. i Spejctr.* **1964**, 16, 821.
- [10] Lippert, E.; *Z. Elektrochem.* **1957**, 61, 962.
- [11] Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J. L. M.; Notario, R.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5807.
- [12] Reichard, C.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.
- [13] Kawski, A.; *Acta Phys. Pol.* **1964**, 25, 285.
- [14] Bachszyjew, N. G.; Wołkow, W. P.; Ałtajskaja, A. W.; *Opt. i Spejctr.* **1970**, 28, 51.
- [15] Mazurenko, J. T.; *Opt. i Spejctrosk.* **1972**, 33, 1060.
- [16] Kawski, A.; Czajko, J.; Ahrens, M.; *Acta Phys. Polon. A* **1974**, 45, 625.
- [17] Suppan, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1987**, 83, 495.
- [18] Cichos, F.; Willert, A.; Rempel, U.; von Borczyskowski, C.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8179.
- [19] Hrong, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M.; *J. Phys. Chem.*

- 1995**, 99, 17311.
- [20] Moylan, C. R.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13513.
- [21] Reynolds, L.; Gardecki, J. A.; Frankland, S. J. V.; Hrong, M. L.; Maroncelli, M.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10337.
- [22] Jones II, G.; Jackson, W. R.; Chol-yoo Choi; Bergmark, W. R.; *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 294.
- [23] Lewis, J. E.; Maroncelli, M.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 197.
- [24] Lippert, E.; Naegele, W.; Seibold-Blankenstein, I.; Staiger, U.; Voss, W.; *Z. Anal. Chem.* **1959**, 170, 1.
- [25] Suppan, P.; *J. Photochem. Photobiol. A*, **1990**, 50, 293.
- [26] Petrov, N. Kh.; Wiessner, T.; Fiebig, T.; Staerk, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 241, 127.
- [27] Petrov, N. Kh.; Wiessner, T.; Staerk, H.; *J. Chem. Phys.* **1997**, 108, 2326.
- [28] Zalewski, A.; Cegieła, R.; *MATLAB - obliczenia numeryczne i ich zastosowanie*, Wydawnictwo Nakom, Poznań **1997**.
- [29] Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, New York, **1987**; *Numerical Recipes Software*, **1986**.