

A-21-15

K-g-180

Jacek Dobkowski

PROCESY FOTOFIZYCZNE I STANY ELEKTRONOWO WZBUDZONE
p-DWUMETYLOAMINOBENZALDEHYDU

FD

Praca doktorska
wykonana pod kierunkiem
prof.dr Zbigniewa R. Grabowskiego
w Instytucie Chemii Fizycznej PAN

1. 1. Kod

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.203/80



70000000011074

Warszawa, 1980

<http://rcin.org.pl>



B 203/80

Prof.dr Zbigniewowi R.Grabowskiemu gorąco dziękuję za opiekę naukową, krytyczne i wnikliwe uwagi oraz wskazówki w trakcie wykonywania pracy.

Dr Aleksandrowi Siemiarczukowi jestem głęboko wdzięczny za wielką pomoc w poznawaniu mikroświatów, w których sekunda jest wiecznością.

Dr Alinie Chodkowskiej i dr Jerzemu Herbichowi serdecznie dziękuję za inspirujące dyskusje naukowe, wszechstronną pomoc oraz słowa otuchy w ciężkich chwilach.

Doc.dr J.Jasnemu czuję się niezwykle zobowiązany za wielką pomoc i wyrozumiałe traktowanie moich problemów aparaturowych.

Prof.S.Dähne z Centralnego Instytutu Optyki i Spektroskopii w Berlinie dziękuję za udostępnienie, przed opublikowaniem, wyników własnych badań, które zostały wykorzystane w niniejszej pracy.

S p i s t r e ś c i		str.
ROZDZIAŁ 1	WSTEP	4
1.1.	Cel pracy	4
1.2.	Zagadnienia ogólne	6
1.2.1.	Klasyfikacja stanów elektronowych	6
1.2.2.	Stany $n\pi^*$	7
1.2.3.	Przejścia z wewnętrznym przeniesie- niem elektronu /CT/	8
1.2.4.	Mechanizm sprzężenia spinowo- orbitalnego	11
1.2.5.	Stany TICT	15
ROZDZIAŁ 2	APARATURA I METODYKA POMIARÓW	20
ROZDZIAŁ 3	SYNTEZA ZWIĄZKÓW, METODY CZYSZCZENIA ZWIĄZKÓW I ROZPUSZCZALNIKÓW	26
ROZDZIAŁ 4	WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	28
4.1.	Przegląd i klasyfikacja środowisk, w któ- rych przeprowadzono badania	28
4.2.	Badania w środowisku niepolarnym	29
4.3.	Badania w środowisku słabo polarnym, aprotycznym	38
4.4.	Badania w środowisku polarnym i protycznym	42
4.5.	Relaksacja cząsteczki DMABA do stanu TICT	59
4.5.1.	Zmiany wydajności kwantowej i czasów życia fluorescencji w funkcji tempe- ratury	59
4.5.2.	Dyskusja wyników	64
4.5.3.	Obliczenia kwantowo-chemiczne	74

4.5.4. Porównanie wyników spektroskopowych z danymi polarograficznymi	86
4.5.5. Stany TICT a ekscipleksy /ekscimery/	94
ROZDZIAŁ 5 WNIOŚKI KOŃCOWE	98
DODATEK	100
LITERATURA	105

R O Z D Z I A Ł 1

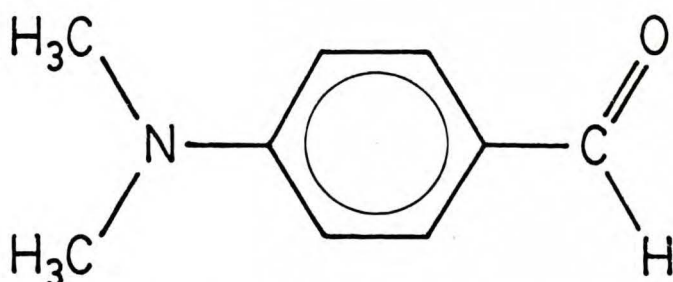
WSTĘP

1.1. Cel pracy

Zainteresowanie własnościami silnie polarnych stanów elektronowych zostało zapoczątkowane odkryciem przez Mullikena w 1950 r. kompleksów z przeniesieniem ładunku, tworzonych przez jod z aromatycznymi cząsteczkami /1/. W cztery lata potem Förster i Kasper wykryli kompleksy pyrenu powstające przy udziale jednej cząsteczki w stanie wzbudzonym, nazwane potem ekscimerami /2/. W roku 1963 Leonhardt i Weller stwierdzili istnienie analogów ekscimerów dla układów składających się z dwóch różnych cząsteczek /ekscipleksy/ /3/. W ostatnich latach można zaobserwować znaczne zainteresowanie cząsteczkami tworzącymi wewnątrzmolekularny układ donorowo-akceptorowy.

Badania cząsteczki p-dwumetyloaminobenzonitrylu i jej pochodnych, zapoczątkowane kilka lat temu przez K.Rotkiewicz i Z.R.Grabowskiego /4,5/, miały na celu wyjaśnienie anomalnej /bo podwójnej/ fluorescencji tych związków, obserwowanej w środowisku polarnym. Badania 4-/9-antrylo/-N,N-dwumetyloaniliny i jej pochodnych, prowadzone przez A.Siemiarczuka i in. /6/ oraz prace wykonane w innych ośrodkach zrodziły przypuszczenie, że podwójna fluorescencja jest zjawiskiem znacznie częstszym, niż to pierwotnie podejrzewano, w grupie związków mających odpowiednie podstawniki donorowe i akceptorowe.

Spośród proponowanych hipotez mogących tłumaczyć to zjawisko, najbardziej ogólny i całościowy jest model stanów TICT / z angielskiego: twisted internal charge transfer/. Ważne było sprawdzenie tego modelu na związkach zawierających grupę karbonylową. p-Dwumetyloaminobenzaldehyd /DMABA/, z racji swojej budowy i struktury elektronowej, pozwala przewidywać występowanie różnych konformacji związanych z możliwością wewnętrznej rotacji obu podstawników zarówno w stanie podstawowym jak i wzbudzonym.



Rys.1. Dwumetyloaminobenzaldehyd.

Bezpośrednim celem pracy było wyjaśnienie następujących zagadnień:

1. Ustalenie kolejności najniższych wzbudzonych stanów elektrowych w funkcji polarności i protyczności środowiska.
2. Zbadanie i wyjaśnienie mechanizmów powstawania podwójnej fluorescencji w środowisku niepolarnym w porównaniu ze środowiskiem polarnym i protycznym.
3. Kinetyki obsadzenia i depopulacji stanu TICT w rozpuszczalnikach polarnych: aprotycznych i protycznych.
4. Wyznaczenie parametrów termodynamicznych procesu termicznie aktywowanej relaksacji.
5. Wykonanie obliczeń kwantowo-chemicznych, mających na celu wyjaśnienie natury stanów wzbudzonych.

Do wyjaśnienia powyższych zagadnień uznano za nieodzowne wykonanie pomiarów:

1. Widm fluorescencji i fosforescencji oraz odpowiednich widm wzbudzenia i ich anizotropii.
2. Widm absorpcji.
3. Czasów życia najniższych wzbudzonych stanów singletowych S_1 i tripletowych T_1 .
4. Wydajności kwantowych przejść promienistych.

Wszystkie powyższe badania należało przeprowadzić w możliwie szerokim zakresie stężeń i temperatur.

1.2. Zagadnienia ogólne

1.2.1. Klasyfikacja stanów elektronowych

Opisując w ramach modelu jednoelektronowego strukturę elektronową płaskiej cząsteczki aromatycznej /np. benzenu/, można wyróżnić tylko dwa typy orbitali molekularnych: orbitale typu σ i π .

Podstawienie w pierścieniu aromatycznym grupy dwumetyloaminowej i aldehydowej wprowadza do cząsteczki orbitale elektronowe zlokalizowane w dużej mierze na atomach azotu i tlenu, a nie biorące bezpośredniego udziału w wiązaniach występujących w cząsteczce.

Ze względu na właściwości symetrii względem płaszczyzny pierścienia benzenowego należy rozróżnić dwa zasadniczo różne typy orbitali niewiążących /7/:

1. Orbitale niewiążące typu n , leżące w płaszczyźnie pierścienia aromatycznego. Jest to orbital pary elektronowej zlokalizowanej na atomie tlenu grupy aldehydowej.
2. Wolne pary elektronowe /orbital typu l /, mogące tworzyć

kąt α w stosunku do osi orbitali π /2p/ pierścienia aromatycznego. Jeżeli kąt skręcenia względem pierścienia aromatycznego wynosi $\frac{\pi}{2}$ orbital 1 staje się orbitalem niewiążącym n. Gdy $\alpha \rightarrow 0$, następuje silne sprzężenie z elektronami π pierścienia aromatycznego i orbital 1 przekształca się w jedną ze składowych orbitali π .

1.2.2. Stany n, π^*

Energia przejścia od stanu podstawowego do stanu tripletowego i singletowego opisywanego za pomocą konfiguracji n, π^* wyraża się wzorem /8/:

$$E_T = E_{\pi^*} - E_n + J_{n\pi^*} - K_{n\pi^*} \quad /1a/$$

$$E_S = E_{\pi^*} - E_n + J_{n\pi^*} + K_{n\pi^*} \quad /1b/$$

gdzie $J_{n\pi^*}$ i $K_{n\pi^*}$ nazywamy odpowiednio całką kulombowską i całką wymienną.

Z równań 1a, b wynika, że różnica między energiami stanów singletowego i tripletowego danej konfiguracji elektronowej jest równa podwójnej całce wymiany:

$$K_{n\pi^*} = \iint \psi_n(x_1) \psi_{\pi^*}(x_1) \psi_n(x_2) \psi_{\pi^*}(x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} dx_1 dx_2 \quad /2/$$

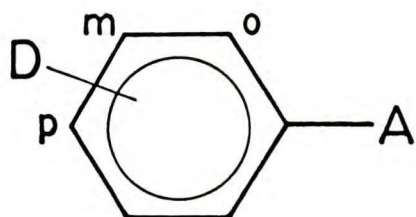
gdzie $|x_1 - x_2|$ jest odległością pomiędzy dwoma elektronami.

W przypadku przejść $n \rightarrow \pi^*$ nakrywanie się orbitali n i π^* jest nieznaczne i całka wymiany jest względnie mała. Tak więc separacja energetyczna singlet - triplet stanu n, π^* będzie niewielka. Wyniki doświadczalne wskazują, że wartość ta jest mniejsza niż 3500 cm^{-1} . Wielkość separacji energetycznej sin-

glet-triplet w przypadku konfiguracji $\pi\pi^*$ ze względu na możliwość znacznego nakrywania się orbitali π i π^* często osiąga znaczne wartości /np. dla naftalenu 10500 cm^{-1} /.

Siła oscylatora f przejścia $n \rightarrow \pi^*$ jest mała w porównaniu z wartością f dla przejść $\pi \rightarrow \pi^*$. Jest to przede wszystkim spowodowane niewielkim tylko pokrywaniem się orbitali n i π^* . Należy jednak zauważyć, że wartości f dla przejścia $n \rightarrow \pi^*$ w związkach karbonylowych są z reguły mniejsze /średnio o jeden rząd/ niż w przypadku tego samego przejścia w azynach, ponieważ ze względu na własności lokalnej symetrii grupy $C=O$ jest ono wzbronione /w CH_2O : przejście $A_1 \leftrightarrow A_2$ w grupie C_{2v} /.

1.2.3. Przejścia z wewnętrznym przeniesieniem elektronu /CT/



Jeżeli cząsteczka zawiera grupę donorową D i akceptorową A powiązaną z aromatycznym układem elektronowym, to poprawnie skon-

struowana funkcja falowa takiego układu powinna zawierać człony jonowe $\Psi_i (D^+ A^-)$ /9/. Przejście do stanu wzbudzonego nazywa się przejściem z przeniesieniem ładunku /CT/ jeżeli współczynnik przy $\Psi_i (D^+ A^-)$ jest większy niż współczynniki przy członach opisujących struktury niejonowe.

Energia konfiguracji CT otrzymanej dzięki przeniesieniu elektronu z orbitalu 1 zależy od symetrii stanów akceptorowych i potencjału jonizacyjnego podstawnika /10/:

$$E_{CT} = I_D - E_A - C \quad /13/$$

I_D - potencjał jonizacyjny podstawnika.

E_A - powinowactwo elektronowe pierścienia.

C - energia oddziaływania kulombowskiego ładunku dodatniego "dziury", zlokalizowanego na podstawniku z ujemnym ładunkiem przeniesionym na pierścień.

Zmiany energii stanu CT w funkcji malejącego potencjału jonizacyjnego podstawnika były zbadane w przypadku para pochodnych: benzaldehydu i acetofenonu /11/.

Zmiany widm absorpcji, widma wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji oraz widma luminescencji pochodnych para, orto i meta-Dwumetylonitroaniliny, cyjanoaniliny, cyjanoanizolu były badane przez Mac Glynną i współpracowników /12,13,14/.

Nagakura i współpracownicy /15/ zbadali bardzo dokładnie zmiany widm absorpcji para, meta i orto pochodnych dwumetyloamino acetofenonu. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że udział konfiguracji CT ma istotny wpływ tylko w przypadku pochodnej para.

Funkcja falowa stanu podstawowego Ψ_0 i wzbudzonego Ψ_1 cząsteczki zawierającej podstawniki elektrodonorowe i elektroakceptorowe powinna zawierać człony opisujące poszczególne konfiguracje:

$$\Psi_0 = \sum_i c_i^0 \varphi_i \quad , \quad \Psi_1 = \sum_j c_j^1 \varphi_j$$

φ_i, φ_j opisują konfigurację podstawową $/i, j = 1/$, CT $/i, j = 2/$ i lokalnie wzbudzone konfiguracje pierścienia.

Moment przejścia do danego stanu wzbudzonego $M_{01} = \langle \Psi_1 | \vec{r} | \Psi_0 \rangle$ będzie więc sumą wyrażen

$$M_{01} = \sum_{ij} c_i^0 c_j^1 \langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_j \rangle$$

Jeżeli udział konfiguracji CT będzie największy w funkcji opisującej stan wzbudzony $c_2^1 > \sum_i c_i^1$ / $i \neq 2$ /, a funkcja Ψ_0 będzie wystarczająco dokładnie określona przez konfigurację stanu podstawowego Ψ_1 , to napisana powyżej suma podwójna uprości się do wyrażenia:

$$M_{01} = c_1^0 c_2^1 \langle \Psi_2 | \vec{r} | \Psi_1 \rangle$$

Po rozpisaniu funkcji Ψ w szereg orbitali atomowych okaże się, że dominującym członem będzie całka:

$$\langle 1(2p_N) | \vec{r} | 2p_C \rangle$$

gdzie $2p_N$ i $2p_C$ - orbitale atomu azotu i węgla w pierścieniu, przy którym podstawiona jest grupa donorowa.

Jeżeli więc orbital "1" grupy dwumetyloaminowej będzie skrzyżony/lub wychylony/względem osi prostopadłej do pierścienia aromatycznego o kąt α , / θ / to moment przejścia będzie zmieniał się zgodnie z relacją $M(\alpha) = M(\alpha = 0) \cos \alpha$ /analogiczna relacja będzie spełniona dla kąta wychylenia θ /.

Przykładem dobrze ilustrującym poprzednie rozważania są przeprowadzone przez C. Cazeau-Dubrocq badania aniliny i jej pochodnych oraz N,N-dwumetyloaniliny i N,N-dwuetyloaniliny /16/. W środowisku niepolarnym i aprotycznym w funkcji temperatury pasmo absorpcji związane z przejściem $S_1 \leftarrow S_0$ nie ulega zasadniczym zmianom. Natomiast intensywność pasma drugiego / $S_2 \leftarrow S_0$ / przy obniżaniu temperatury ulega gwałtownemu zmniejszeniu, np. dla N,N-dwumetyloaniliny zmiana ta wynosi 60 % przy przejściu od $T = 300$ K do 77 K.

Z obliczeń przeprowadzonych metodami PCILO i CNDO/2 dla aniliny i N,N-dwumetyloaniliny /17/ wynika istnienie dla grupy donorowej w stanie podstawowym bariery potencjału zarówno ze względu na obrót wokół wiązania C-N jak i inwersję względem

płaszczyzny pierścienia aromatycznego. Wykres energii potencjalnej w funkcji tych dwóch współrzędnych dla N,N-dwumetyloaniliny pokazano na rysunku 2.

Ten model teoretyczny jest niesprzeczny z wcześniej przeprowadzonymi badaniami aniliny w fazie gazowej /18/, z których wynikało, że w stanie podstawowym kąt / Θ / wychylenia orbitalu 1 względem prostej prostopadłej do pierścienia aromatycznego wynosi 46° , natomiast w stanie wzbudzonym cząsteczka aniliny jest płaska. Należy jednak w tym miejscu zaznaczyć, że wielkości bariery inwersji podane w obu pracach dla aniliny różnią się znacznie 4,5 kcal/mol /17/ i 1,6 kcal/mol /18/ .

1.2.4. Mechanizm sprzężenia spinowo-orbitalnego

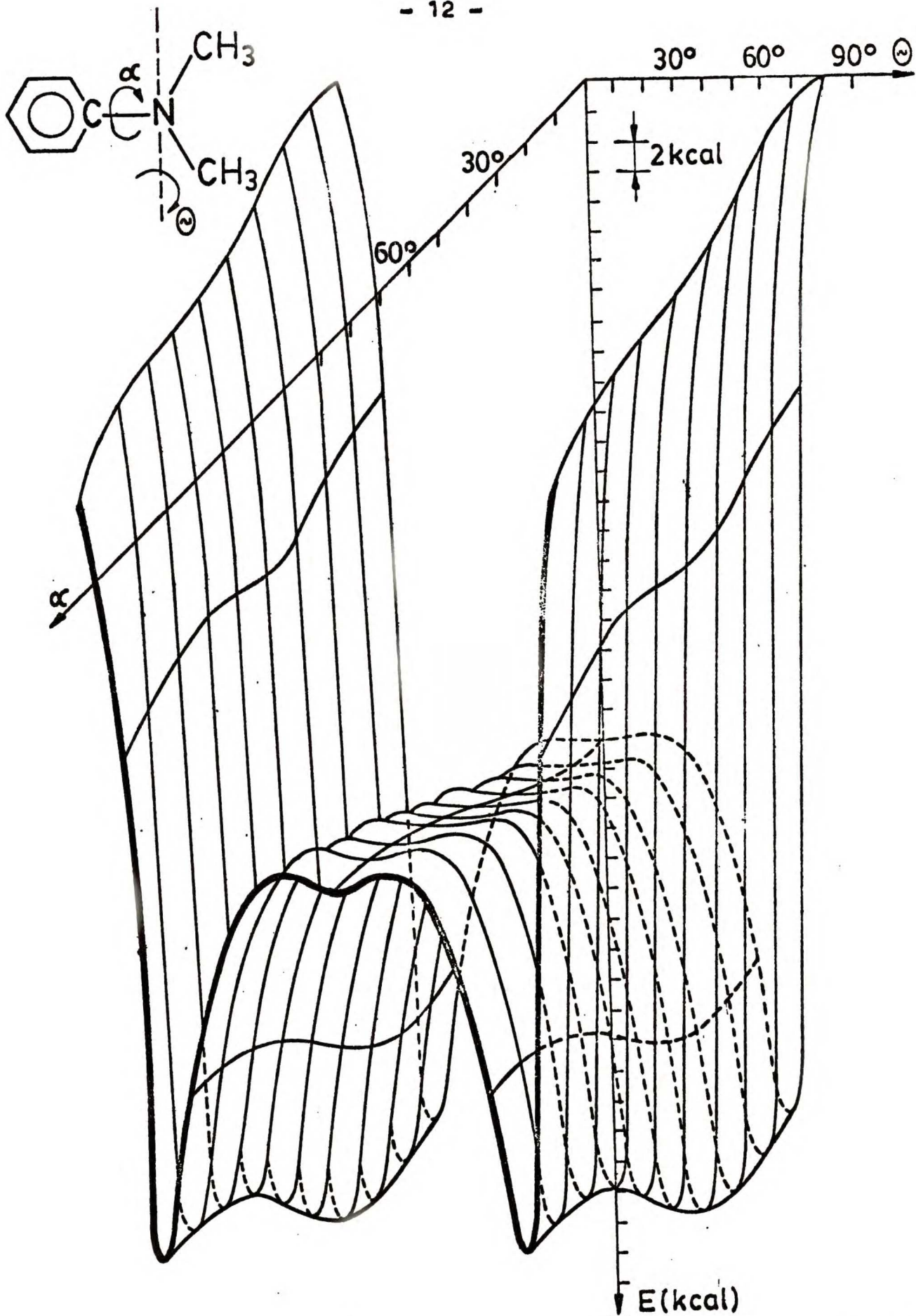
Przejście elektronowe pomiędzy stanami o różnej multipletowości jest wzbronione ze względu na ortogonalności funkcji spinowych. Jednak, w wyniku oddziaływania momentu spinowego elektronu z momentem magnetycznym związanym z ruchem orbitalnym elektronu, w hamiltonianie cząsteczkowym pojawia się dodatkowy człon H_{SO} , który może mieszać funkcje falowe o różnej multipletowości /8/.

$$H = H^0 + H_{SO}$$

gdzie:

H^0 - uwzględnia energię kinetyczną elektronów oraz energię potencjalną oddziaływania pomiędzy elektronami oraz między elektronami i jądrami.

H_{SO} - oddziaływanie spinowo-orbitalne.



Rys.2. Kształt powierzchni energii potencjalnej $E = f(\alpha, \beta)$ stanu podstawowego N,N-dwumetyloaniliny wg /17/.

Po rozwinięciu w szereg Herzberga-Tellera względem współrzędnych normalnych danego stanu elektronowego otrzymuje się wyrażenie

$$H = H^0 + H_{so}^0 + \sum_k \left[\left(\frac{\partial H^0}{\partial Q_k} \right)_0 + \left(\frac{\partial H_{so}}{\partial Q_k} \right)_0 \right] Q_k \quad /4/$$

$$H = H^0 + H_{so} + H_v + H_{sv}$$

Funkcja falowa k-tego stanu tripletowego w drugim rzędzie rachunku zaburzeń będzie więc miała postać:

$$\begin{aligned} T'_k = T_k + \sum_1 \frac{\langle S_1 | H_{so} | T_k \rangle}{E(T_k) - E(S_1)} S_1 + \sum_1 \frac{\langle S_1 | H_{sv} | T_k \rangle}{E(T_k) - E(S_1)} S_1 + \\ + \sum_1 \sum_{n \neq k} \frac{\langle S_1 | H_v | S_n \rangle \langle S_n | H_{so} | T_k \rangle}{[E(T_k) - E(S_1)] [E(T_k) - E(S_n)]} S_1 + \\ + \sum_1 \sum_{n \neq k} \frac{\langle S_1 | H_{so} | T_n \rangle \langle T_n | H_v | T_k \rangle}{[E(T_k) - E(S_1)] [E(T_k) - E(T_n)]} S_1 \quad /5/ \end{aligned}$$

Elementy macierzowe operatora H_{sv} są na ogół małe i dlatego trzeci człon we wzorze jest najczęściej pomijany.

Występujące w równaniach elementy macierzowe operatora sprzężenia wibronowego H_v są różne od zera tylko dla funkcji falowych stanów o tej samej multipletowości, a więc tylko sprzężenie spinowo-orbitalne jest bezpośrednio odpowiedzialne za mieszanie stanów o różnym spinie całkowitym.

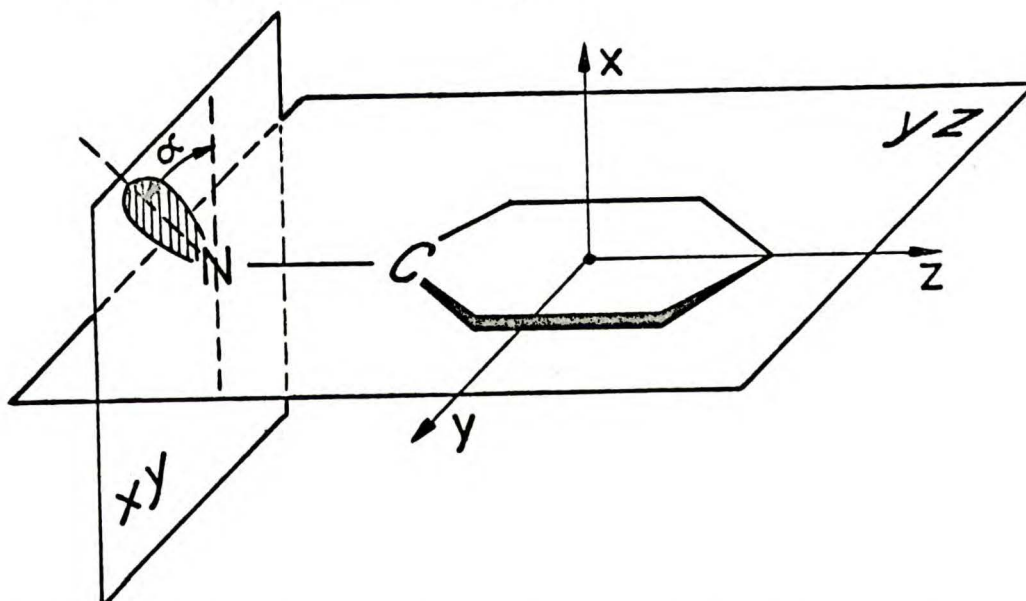
Efektywność mieszania l-tego stanu singletowego z k-tym stanem tripletowym zależy między innymi od wielkości elementu macierzowego $\langle S_1 | H_{so} | T_k \rangle$, która to wielkość jest bezpośrednią funkcją kąta skręcenia α lub wychylenia β orbitalu l zlokalizo-

wanego na azocie podstawnika donorowego względem płaszczyzny pierścienia aromatycznego.

Według modelu, który zaproponował Kasha /7/, udział struktury CT w funkcji falowej stanu wzbudzonego prowadzi po rozwinięciu orbitali molekularnych w szereg funkcji atomowych do powstania całek dwucentrowych typu $\langle \chi_i | H_{so} | \chi_1 \rangle$, gdzie:

$$\chi_i = 2p_x(C)$$

$$\chi_1 = 2p_y(N) \sin\alpha + 2p_x(N) \cos\alpha$$



Rys.3. Struktura układu donorowo-akceptorowego wyjaśniająca model zaproponowany wg /7/.

Największe wartości będą miały całki, w których występują orbitale zlokalizowane na atomach niezbyt odległych, a więc na atomie podstawnika i sąsiadującego z nim atomu węgla.

$$\langle 2p_y(N) \sin\alpha + 2p_x(N) \cos\alpha | H_{so} | 2p_x(C) \rangle \quad /6/$$

Ze względu na właściwości symetrii operatora H_{so} którego składowe, zgodnie z przybliżeniem McClure'a, transformują funkcje falowe identycznie jak operatory obrotu R_x, R_y, R_z

$$R_z |2p_x\rangle = |2p_y\rangle$$

całka /6/ będzie zmieniała się jak sinus kąta α skręcenia podstawnika względem pierścienia aromatycznego.

Ponieważ siła oscylatora przejścia $a_{\pi\pi^*} \rightarrow 1$ zależy od $\cos \alpha$, moment przejścia fosforescencji powinien zmieniać się z kątem skręcenia jak $\sin 2\alpha$. Taką właśnie zależność odwrotności czasów życia fosforescencji obserwuje się doświadczalnie w serii pochodnych aniliny z podstawnikami w pozycji orto /7/.

1.2.5. Stany TICT

W ciągu ostatnich kilku lat intensywnie badano cząsteczki posiadające grupy donorowo akceptorowe w pozycji para. W tej grupie wiele związków wykazuje anomalne własności w stanie wzbudzonym. Obserwuje się dwa pasma fluorescencji różnie zależne od polarności rozpuszczalnika i temperatury. Najdokładniej została zbadana cząsteczka dwumetyloaminobenzonitrylu /DMABN/, lecz w publikacjach które się ukazały, autorzy podawali różne hipotezy mogące tłumaczyć istnienie podwójnej fluorescencji.

Lippert i in. /19/ interpretowali efekt podwójnej luminescencji jako emisję z dwóch najniższych stanów singletowych $^1(\pi\pi^*)_{L_a}$ i L_b .

Koncepcji tej przeczy identyczna polaryzacja obu emisji /20/ podczas gdy przejścia L_a i L_b powinny być spolaryzowane prostopadle.

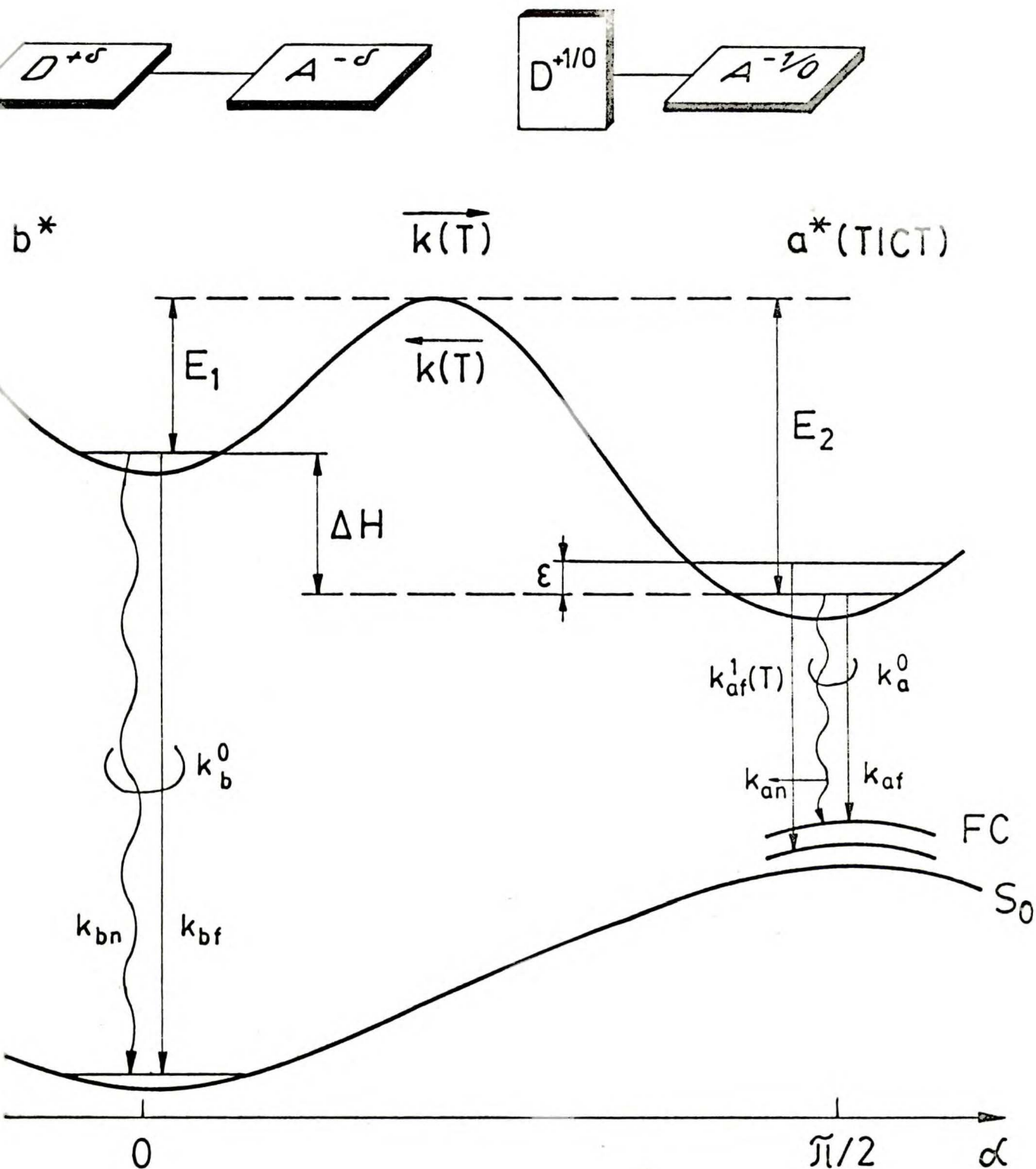
Khalil i in. /21/ zaproponowali mechanizm ekscimerowy, jednakże niezależność stosunku intensywności obu emisji od stężenia w dużym przedziale stężeń /20/ nie potwierdza tej koncepcji.

K.Rotkiewicz i Z.R.Grabowski zaproponowali model stanu TICT /z ang. twisted internal charge transfer/ /4,5/^x/ próbujący tłumaczyć procesy zachodzące we wzbudzonych stanach szerszej klasy związków mających podstawniki donorowe i akceptorowe. Model ten opiera się na przybliżeniu π -elektronowym. W myśl tego przybliżenia ortogonalność orbitali π -elektronowych donora i akceptora uzyskiwana przy ich wzajemnym skręcaniu do pozycji prostopadłej umożliwia istnienie tylko dwóch skrajnych sytuacji: z pełnym lub z zerowym przeniesieniem ładunku z grupy donorowej na akceptorową /rys.4./

Odchalenie od wzajemnej prostopadłości płaszczyzn donora i akceptora powoduje sprzężanie się ich układów π -elektronowych umożliwiające częściowe przeniesienie elektronu. Dla cząsteczki o strukturze prostopadłej promieniste przejścia z przeniesieniem ładunku są wzbronione. Obserwowaną doświadczalnie fluorescencję ze stanu TICT tłumaczy się istnieniem drgań torsyjnych wokół wiązania A - D, co powoduje pewne sprzężenie dwóch fragmentów.

Zgodnie z modelem stanów TICT wzbudzona w czasie $t = 0$ cząsteczka b^* może dezaktywować się do stanu podstawowego na drodze promienistej lub bezpromienistej oraz podlegać wewnętrznej przemianie strukturalnej /rys.4./:

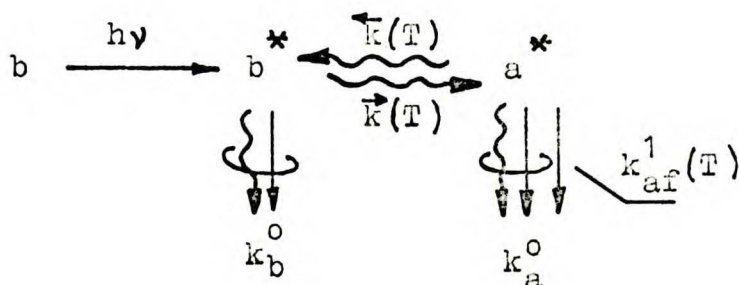
^x/ W pracy przyjęto następującą notację: stan TICT \equiv a ,
Fluorescencja TICT \equiv Fluorescencja A



ys.4. Kinetyczny i energetyczny model opisujący stan TICT.

Funkcjami temperatury są trzy następujące stałe szybkości: tworzenia stanu TICT $\vec{k}(T) = \vec{k}^\infty \exp(-E_1/kT)$, reakcji odwrotnej $\bar{k}(T) = \bar{k}^\infty \exp(-E_2/kT)$; aktywacji fluorescencji TICT $k_{af}^1(T) = k_{af}^1 \exp(-\epsilon/kT)$; k_a^0 i k_b^0 są sumami /niezależnymi od temperatury/ stałych szybkości przejść promienistych k_{af} i k_{bf} / i bezpromienistych k_{an} , k_{bn} / odpowiednio dla $a \rightarrow S_0$ i $b \rightarrow S_0$, FC - stany Franck'a-Condon'a.





Funkcjami temperatury są trzy następujące stałe szybkości: tworzenia stanu TICT $\bar{k}(T) = \bar{k}^\infty \exp(-\Delta E_1/kT)$, reakcji odwrotnej $k(T) = k^\infty \exp(-\Delta E_2/kT)$, aktywowanej fluorescencji TICT $k_{af}^1(T) = k_{af}^1 \exp(-\epsilon/kT)$; k_a^0 i k_b^0 są sumami /niezależnymi od temperatury/ stałych szybkości przejść promienistych $/k_{af}$ i $k_{bf}/$ i bezpromienistych $/k_{an}$ i $k_{bn}/$ odpowiednio dla $a^* \rightarrow S_0$ i $b^* \rightarrow S_0$.

Równania kinetyczne opisujące /po zakończeniu wzbudzenia/ mechanizmy populacji i depopulacji stanów b^* i a^* zgodnie z powyższym schematem reakcji mają postać:

$$\frac{d[b^*]}{dt} = - \{ k_b^0 + k(T) \} [b^*] + \bar{k}(T) [a^*] \quad /7/$$

$$\frac{d[a^*]}{dt} = k(T) [b^*] - \{ k_a^0 + k_{af}^1(T) + \bar{k}(T) \} [a^*] \quad /8/$$

Rozwiązując układ równań /7/ /8/ dla warunków początkowych

$[b^*(0)] = [b^*]_0$ i $[a^*(0)] = 0$ /wzbudzenie impulsem Dirac'a/ otrzymuje się dwie relacje opisujące szybkość zaniku formy pierwotnie i wtórnie wzbudzonej /22/:

$$[b^*] = \frac{[b^*]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[(\lambda_2 - k_b^0 - k(T)) e^{-\lambda_1 t} + (k_b^0 + k(T) - \lambda_1) e^{-\lambda_2 t} \right] \quad /9/$$

$$[a^*] = \frac{\bar{k}(T) [b^*]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right] \quad /10/$$

gdzie: $\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[k_b^0 + \bar{k}(T) + k_a^0 + k_{af}^1(T) + \bar{k}(T) \pm \sqrt{\left(k_b^0 + \bar{k}(T) - k_a^0 - k_{af}^1(T) - \bar{k}(T) \right)^2 + 4\bar{k}(T) \bar{k}(T)} \right]$

Wydajności kwantowe procesów promienistych mają postać:

$$\eta_b = \frac{k_{bf}^0}{[b^*]_0} \int [b^*] dt = \frac{k_{bf} [k_a^0 + k_{af}^1(T) + \bar{k}(T)]}{[k_a^0 + k_{af}^1(T)] [k_b^0 + \bar{k}(T)] + k_b^0 \bar{k}(T)} \quad /11/$$

$$\eta_a = \frac{k_{af}^0 + k_{af}^1}{[b^*]_0} \int [a^*] dt = \frac{\bar{k}(T) [k_{af}^0 + k_{af}^1(T)]}{[k_a^0 + k_{af}^1(T)] [k_b^0 + \bar{k}(T)] + k_b^0 \bar{k}(T)} \quad /12/$$

$$\frac{\eta_a}{\eta_b} = \frac{\bar{k}(T) [k_{af}^0 + k_{af}^1(T)]}{k_{bf} [k_a^0 + k_{af}^1(T) + \bar{k}(T)]} \quad /13/$$

R O Z D Z I A Ł 2

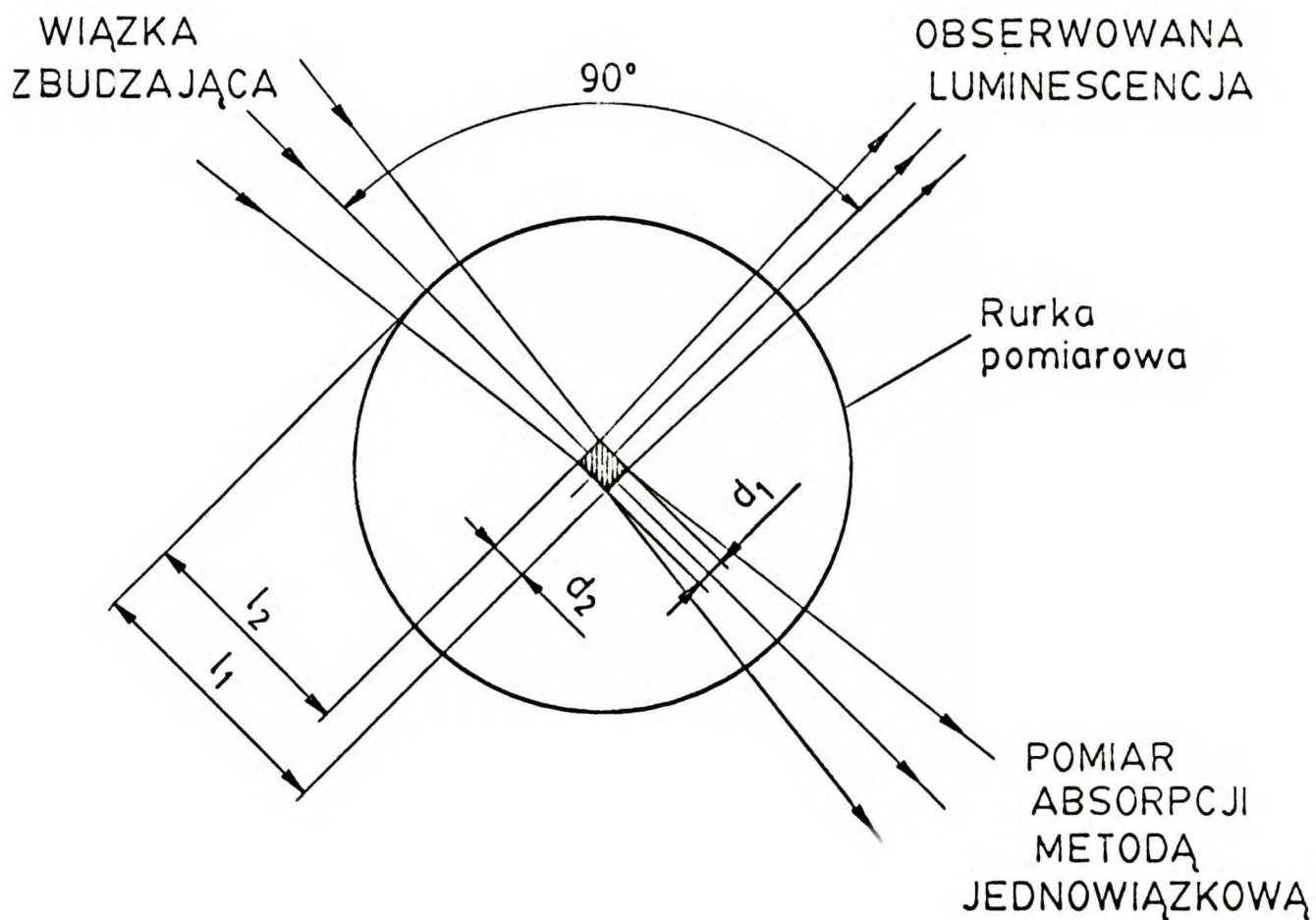
APARATURA I METODYKA POMIARÓW

Widma absorpcji w temperaturze pokojowej rejestrowano na spektrofotometrze dwuwiaźkowym Specord UV-VIS, Carl Zeiss /Jena/.

Widma luminescencji i wzbudzenia luminescencji, widma anizotropii luminescencji i anizotropii wzbudzenia luminescencji oraz niskotemperaturowe widma absorpcji były rejestrowane na wielofunkcyjnym modułowym spektrofluorymetrze według J.Jasnego /23/.

Widma luminescencji w obniżonych temperaturach lub szklkach były mierzone przy użyciu wkładki zbieżnej WZ, skonstruowanej tak, że dwie zbieżne wiązki: toru wzbudzenia i toru obserwacji emisji przecinają się pod kątem prostym. W pomiarach tych stosowano także układ chłodzący umożliwiający zmianę i kontrolę temperatury w zakresie 80 K - 240 K. Widma luminescencji były korygowane ze względu na czułość toru analizującego spektrofluorymetru. W przypadku gdy procedura ta nie została wykonana, zaznaczono to w podpisie pod rysunkiem.

Wydajności kwantowe mierzono w identycznym układzie jak widma luminescencji, metodą porównania scałkowanego widma emisji badanej substancji ze scałkowanym widmem wzorca. W całym cyklu pomiarowym zachowano niezmienną wielkość szczeliny toru wzbudzającego i toru emisji. Starano się dobrać możliwie najbardziej



Rys. 5. Geometria wzbudzenia i emisji próbki w przypadku zastosowania wkładki zbieżnej WZ.

Szczelina wyjściowa monochromatora wzbudzającego oświetla w centrum rurki część powierzchni o szerokości $d_1 \approx 1,5 a_1 / a_1 = \text{szerokość szczeliny}$.

Szczelina wyjściowa monochromatora analizującego zbiera światło z powierzchni o szerokości $d_2 \approx 1,5 a_2$ w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku obserwacji emisji.

Średnica wewnętrzna rurki kwarcowej wynosi 6 mm.

zbliżone wartości absorpcji wzorca i próbki. Stabilność świecenia lampy kontrolowana była przy użyciu "licznika kwantów" /roztwór rodaminy B + fotopowielacz/. Jako wzorzec stosowano siarczan chininy w 0,1 n H₂SO₄ przyjmując wydajność kwantową $\eta_{wz} = 0.51$ /24/. Roztwory używane do pomiarów były odtleniane metodą kilkukrotnego wymrażania i odpowietrzania za pomocą rotacyjnej pompy olejowej. Stosowano roztwory o możliwie małych stężeniach w celu wyeliminowania wpływów reabsorpcji. Wydajności kwantowe liczone posługując się wzorem:

$$\eta = \eta_{wz} \frac{I}{I_{wz}} \frac{10^{-A_{wz}(l_1)} - 10^{-A_{wz}(l_2)}}{10^{-A(l_1)} - 10^{-A(l_2)}} \frac{\bar{n}^2}{\bar{n}_{wz}^2} \quad /14/$$

η_{wz} - wydajność kwantowa wzorca,

$A_{wz}(l_1)$ i $A(l_1)$ - odpowiednio: absorpcja wzorca i badanego roztworu, na drodze l_1 ,

$A_{wz}(l_2)$ i $A(l_2)$ - odpowiednio: absorpcja wzorca i badanego roztworu, na drodze l_2 ,

I_{wz} , I - odpowiednio integralne emisje wzorca i próbki,

\bar{n}_{wz} , \bar{n} - średni współczynnik załamania wzorca i próbki.

Widma anizotropii luminescencji i anizotropii wzbudzenia luminescencji były mierzone przy pomocy wkładki polaryzacyjnej ogniskującej. Polaryzatorami były dwa pryzmaty Glana, wykonane ze szpatu islandzkiego, ustawione bezpośrednio przed i za kwe-
tą pomiarową, obracane o kąt 90° wokół osi optycznej wiązki. Obrót został ograniczony tak, że w krańcowych położeniach płaszczyna polaryzacji światła przechodzącego przez pryzmat jest prostopadła /V/ lub równoległa /H/ do płaszczyzny wyznaczonej

przez osie optyczne obu wiązek.

Anizotropię wyliczono posługując się zmodyfikowanym wzorem /25/:

$$R = \frac{I_{VV} - I_{VH} \frac{I_{HV}}{I_{HH}}}{I_{VV} + 2 I_{VH} \frac{I_{HV}}{I_{HH}}} \quad /15/$$

I - natężenie luminescencji dla danego wzajemnego położenia polaryzatorów określanych indeksami V i H. /We wzorze 15 pierwszy indeks dotyczy polaryzatora toru wzbudzającego, drugi polaryzatora toru luminescencji/.

Wszystkie pomiary polaryzacji były przeprowadzone w szklivach. W celu upewnienia się, że środowisko jest sztywne i nie występują ruchy rotacyjne cząsteczek będące czynnikiem depolaryzującym, schładzano próbkę o kilka stopni poniżej temperatury, w której przeprowadzano pomiar i sprawdzano czy nie nastąpi zmiana mierzonej wielkości polaryzacji. W celu uniknięcia depolaryzacji stężeniowej stosowano próbki możliwie rozcieńczone.

Widma wzbudzenia mierząco stosując wkładkę modułową ogniskującą /WZ/ jak poprzednio. Jednocześnie z pomiarem natężenia luminescencji, zmieniając długość fali wzbudzenia mierząco przy pomocy licznika kwantów rozkład spektralny intensywności promieniowania emitowanego przez lampę, potrzebny do korekcji widma wzbudzenia. Jeżeli widmo wzbudzenia nie było korygowane ze względu na rozkład światła wzbudzającego, zaznaczono to w podpisie pod rysunkiem. Rejestrowano widma roztworów rozcieńczonych o absorpcji maksymalnej nie przekraczającej 0,08 dla $l = 0,6$ cm /średnica wewnętrzna rurki pomiarowej/.

W przypadku gdy mierzony roztwór był bardziej stężony, jego widmo wzbudzenia nie było liniową, lecz wykładniczą funkcją absorpcji:

$$I_f(\tilde{\nu}_{wzb}) = I_o(\tilde{\nu}_{wzb}) \eta_f \left(10^{-A(l_1)} - 10^{-A(l_2)} \right)$$

gdzie: I_o - natężenie światła padającego na próbkę

η_f - wydajność kwantowa badanej próbki

$A(l_1)$, $A(l_2)$ - absorpcja badanego roztworu na drodze l_1 i l_2 /rys.5/.

Gdy absorpcja $A(l_1)$ i $A(l_2)$ jest mała [$A \leq 0,04$] można powyższe relacje uprościć /błąd mniejszy od 5 %/ rozkładając funkcję wykładniczą w szereg potęgowy i zanedbując człony o wyższej potędze niż 1:

$$I_f^A(\tilde{\nu}_{wzb}) = I_o(\tilde{\nu}_{wzb}) \eta_f^{2,3} (A(l_1) - A(l_2))$$

Porównując dwa powyższe wzory otrzymujemy relację umożliwiającą linearyzację widm wzbudzenia wykonanych dla roztworów o zbyt dużym stężeniu:

$$I_f^A(\tilde{\nu}_{wzb}) = I(\tilde{\nu}_{wzb})^{2,3} \frac{A(l_1) - A(l_2)}{10^{-A(l_1)} - 10^{-A(l_2)}} \quad /16/$$

Dopiero linearyzowane widmo wzbudzenia można /z pewnymi zastrzeżeniami/ porównywać z widmem absorpcji. We wszystkich powyższych pomiarach stosowano fotopowielacz EMI 6256 B.

Niskotemperaturowe widma absorpcji mierzono metodą jedno-wiązkową stosując wkładkę modułową ogniskującą /WZ/ i fotopowielacz EMI 9558 QB umieszczony w takiej pozycji jak zaznaczono na rys. 5.

Większość pomiarów wykonano stosując lampę ksenonową XBO-150 /do pomiarów niektórych widm luminescencji stosowano lampę rtęciową HBO-200/.

W przypadku rozpuszczalników nie tworzących w niskich temperaturach szkliv stosowano do pomiarów widm luminescencji i widm wzbudzenia wkładkę modułową /WO/ zbudowaną tak, że zbieżne wiązki toru wzbudzenia i toru detekcji przecinają się pod kątem 30° . Używano w tym przypadku dewara kwarcowego, w którym emisja odbierana była z tej samej ścianki, przez którą wzbudzano próbkę.

Pomiar czasów życia fosforescencji wykonano przy pomocy spektrofluorymetru według Jasnego posługując się dodatkowo wkładką modułową z migawką o czasie zamykania szczeliny 1 msek. Krzywe zaniku fosforescencji mierzono fotopowielaczem EMI - 9558 QB sprzężonym z analizatorem wielokanałowym DATALAB typ DL 903 Transient Recorder połączonym z rejestratorem. Stosowano dewar z jednym okienkiem i lampą rtęciową HBO-200.

Pomiary czasów życia fluorescencji przeprowadzано metodą próbkowania. Próbkę badaną wzbudzano impulsami lasera azotowego $\lambda_{wzb} = 337,4$ nm, czas trwania impulsu 2 nsek, energia impulsu około 1 mJ, czas repetycji 0,05 - 0,25 sek /. Badane promieniowanie fluorescencji po przejściu przez monochromator pryzmatyczny padało na fotopowielacz RCA 1P-28. Układ elektroniczny stanowiła oscyloskopowa przystawka próbkująca typ PB-1100 /prod. "Unitra"/ sprzężona z oscyloskopem OS-150 i rejestratorem XY firmy Sefram.

R O Z D Z I A Ł 3

SYNTEZA ZWIĄZKÓW

METODY CZYSZCZENIA ZWIĄZKÓW I ROZPUSZCZALNIKÓW

p-Dwumetyloaminobenzaldehyd /DMABA/ produkcji POCh Gliwice był czyszczony metodą wielokrotnej krystalizacji z etanolu, a następnie sublimowany próżniowo.

1,4-Dwu-t-butylobenzen był syntetyzowany metodą opisaną w pracy /26/ przez dr Adama Krówczyńskiego. Widmo absorpcji otrzymanego produktu było identyczne z widmem literaturowym. Nie wykryto żadnych luminescencji przy wzbudzeniu poniżej 33000 cm^{-1} ; dlatego nie stosowano żadnych dodatkowych metod czyszczenia.

Izopentan, cykloheksan, heksan, metanol, acetonitryl /Merck do fluorescencji/ były stosowane bez dodatkowego czyszczenia, po uprzednim sprawdzeniu że nie wykazują mierzalnej emisji w warunkach doświadczenia. Metylocykloheksan /Fluka/ był destylowany i przesączany przez kolumnę z żelem krzemiankowym. CH_2Cl_2 /Merck/ był dodatkowo destylowany z nad bezwodnego CaCl_2 . 2-metylotetrahydrofuran /Merck/ był przesączany przez kolumnę z żelem krzemiankowym, następnie destylowany z nad LiAlH_4 . n-propanol /POCh/ był mieszany z węglem aktywowanym przez 24 godziny, a następnie destylowany.

Woda była dwukrotnie destylowana, a następnie przesączana przez filtr wypełniony węglem aktywnym i przez wymiennicze jonowe firmy Millipor.

R O Z D Z I A Ł 4

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

4.1. Przegląd i klasyfikacja środowisk, w których przeprowadzono badania

Widma absorpcji, luminescencji oraz widma wzbudzenia luminescencji p-Dwumetyloaminobenzaldehydu /DMABA/ mierzono w rozpuszczalnikach o różnej polarności i protyczności:

1. środowisko niepolarne, nieprotyczne

MP-metylocykloheksan + izopentan 1:3 v/v / $\epsilon' \approx 2$ /
/pojedyncze pomiary wykonano też w heksanie/
monokryształ 1,4-dwu-t-butylbenzenu /TBB/

2. środowisko polarne, nieprotyczne

2-metylotetrahydrofuran MTHF / $\epsilon' = 7,6$ /
dwuchlorometan / $\epsilon' = 9$ /
acetonitryl / $\epsilon' = 36,5$ /

3. środowisko polarne i protyczne

n-propanol / $\epsilon' = 20,2$ /
metanol / $\epsilon' = 32,6$ / + woda / $\epsilon' = 80$ / 4:1 v/v

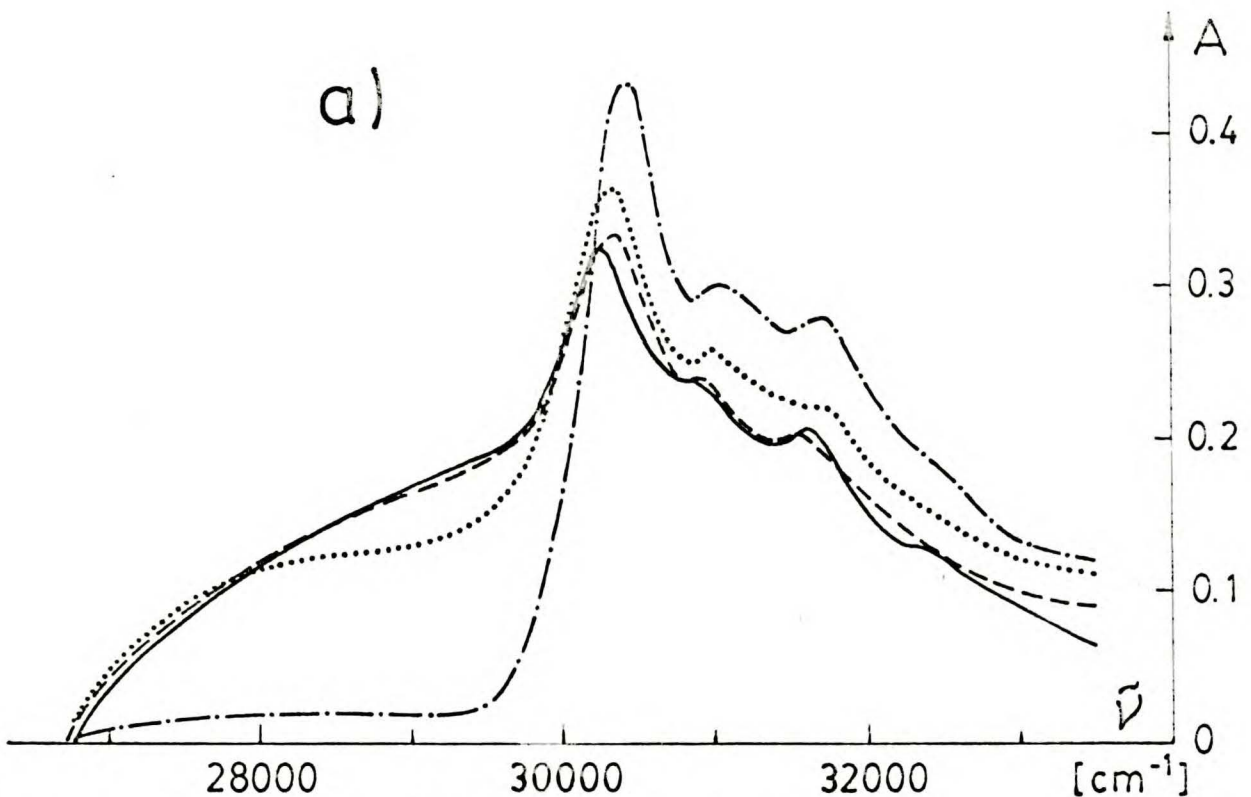
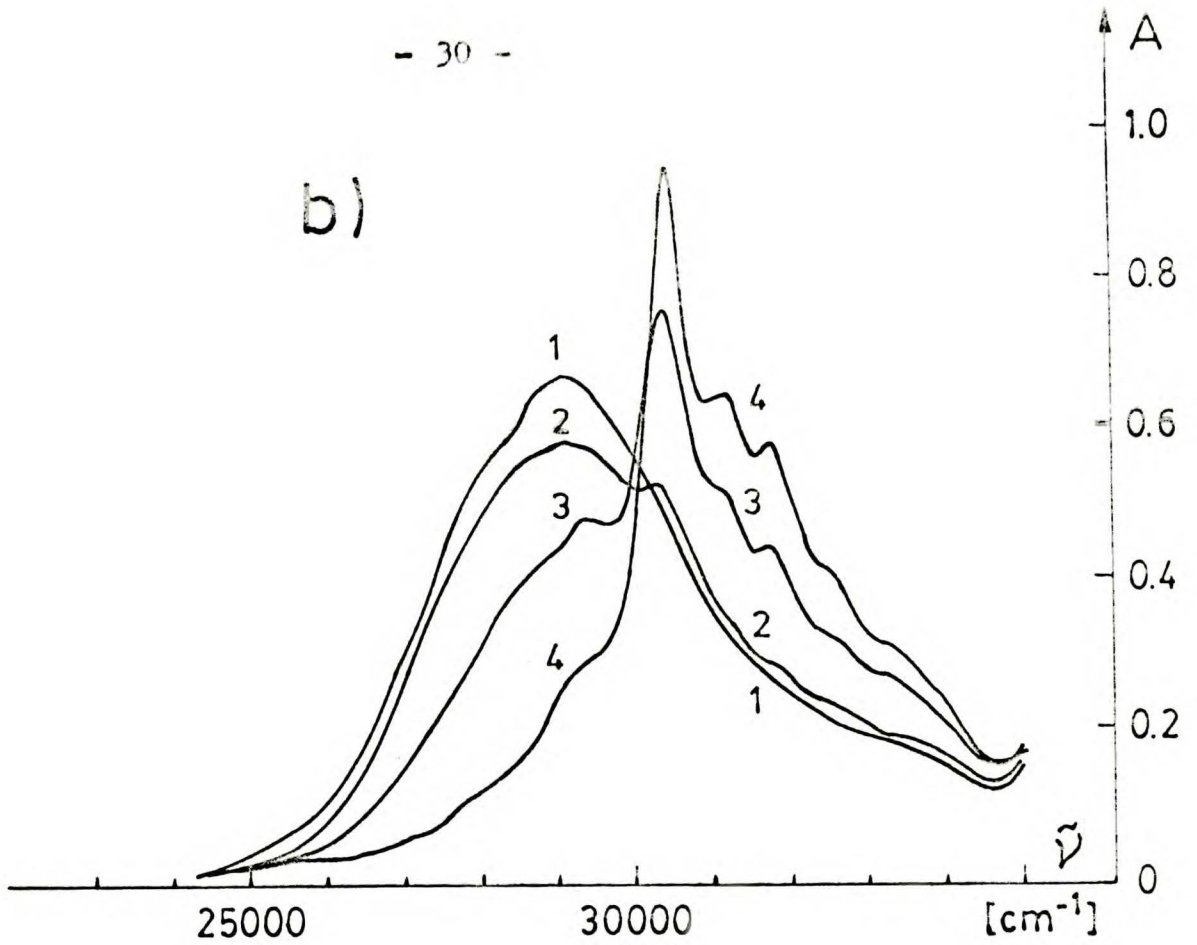
Pomiary zostały przeprowadzone w szerokim zakresie stężeń substancji badanej i temperatury.

4.2. Badania w środowisku niepolarnym

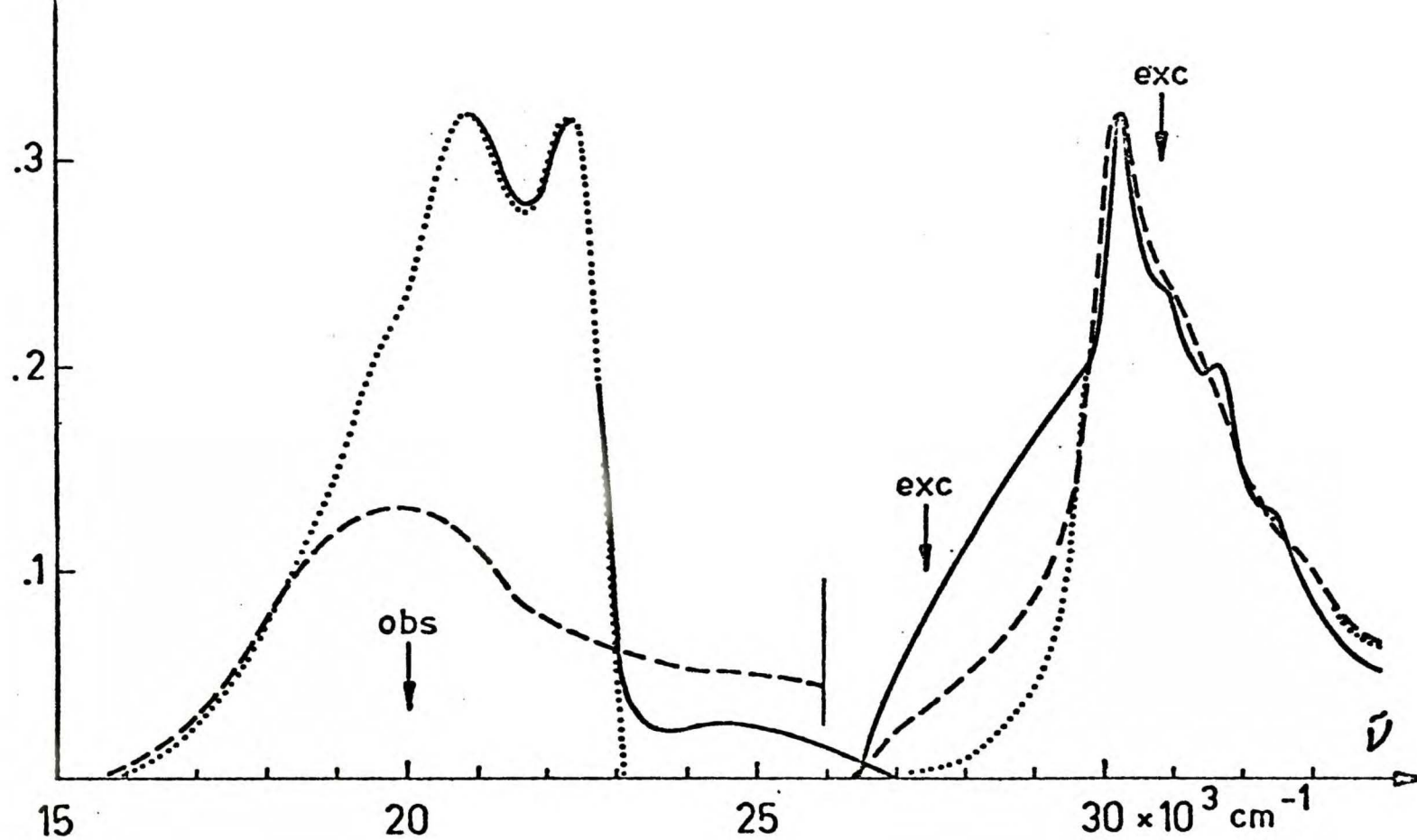
Intensywność i położenie pasm absorpcji DMABA w MP silnie zależą od temperatury i od stężenia /rys.6/. W temperaturze pokojowej maksimum absorpcji występuje przy 30800 cm^{-1} . Wraz z obniżeniem temperatury pojawia się niestrukturowane pasmo z maksimum przy około 29000 cm^{-1} . Te fakty doświadczalne mogą być tłumaczone powstaniem w niskich temperaturach agregatów w stanie podstawowym.

W temperaturze pokojowej w niepolarnych węglowodorowych rozpuszczalnikach nie obserwowano luminescencji DMABA w temperaturze pokojowej. W sztywnym środowisku pojawia się silna fosforescencja w obszarze $20000 \text{ cm}^{-1} - 23000 \text{ cm}^{-1}$, której widmo wzbudzenia pokrywa się dobrze z pasmem krótkofalowym widma absorpcji /rys.7/.

Z badań, które przeprowadzili T.H.Cheng i N.Hirota /27/ wiadomo, że najniższy triplet DMABA jest typu $^3(\pi\pi^*)$. Z niskotemperaturowych badań Takemury i Baby /11/, przeprowadzonych techniką konwencjonalnej spektroskopii w UV wynika, że dla szeregu pochodnych benzaldehydu i acetofenonu z podstawnikami w pozycji para położenie pasma $^1(n\pi^*)$ zmienia się nieznacznie, natomiast energia stanu $^1(\pi\pi^*)$ obniża się drastycznie. Prowadzi to dla p-aminoacetofenonu do prawie dokładnego pokrycia się pasm absorpcji $^1(n\pi^*)$ i $^1(\pi\pi^*)$. Uwzględniając więc te fakty i opierając się na danych doświadczalnych można postulować dwa modele procesów relaksacji elektronowej DMABA:

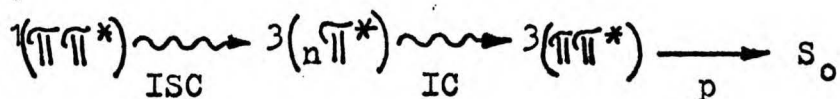


Rys.6. Widma absorpcji DMABA w MP: a/ $c=1,6 \times 10^{-5} \text{M}$ — $T = 77 \text{ K}$;
--- $T = 83 \text{ K}$; ... $T = 103 \text{ K}$, ·-·-· $T = 123 \text{ K}$;
b/ $c=4 \times 10^{-5} \text{M}$ 1. $T = 87 \text{ K}$, 2. $T = 106 \text{ K}$, 3. $T = 120 \text{ K}$,
4. $T = 130 \text{ K}$.

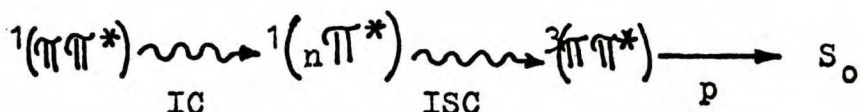


Rys.7. DMABA w MP $c = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$, $T = 77 \text{ K}$. Widma luminescencji: — fosforescencja i fluorescencja $\tilde{\nu}_{exc} = 30800 \text{ cm}^{-1}$, fosforescencja $\tilde{\nu}_{exc} = 30800 \text{ cm}^{-1}$, --- fluorescencja i fosforescencja $\tilde{\nu}_{exc} = 27400 \text{ cm}^{-1}$. Widma wzbudzenia: --- fosforescencji i fluorescencji $\tilde{\nu}_{obs} = 20000 \text{ cm}^{-1}$, fosforescencji $\tilde{\nu}_{obs} = 20000 \text{ cm}^{-1}$, — widmo absorpcji.

i S_1 jest stanem typu $^1(\pi\pi^*)$



ii S_1 jest stanem typu $^1(n\pi^*)$



ISC = przejście międzysystemowe, IC = przejście wewnątrzsystemowe, P - fosforescencja.

W celu potwierdzenia jednego z powyższych modeli zarejestrowano widma absorpcji DMABA w dokładnie odwodnionym heksanie /rys.8/. Pomiar przeprowadzono dla dwóch stężeń $2 \times 10^{-4} \text{M}$ i $2 \times 10^{-3} \text{M}$, nie obserwując żadnych zmian kształtu widma i współczynnika absorpcji. Pierwsze /0 - 0 ?/ pasmo oscylacyjne przypada przy 28200 cm^{-1} , $\epsilon_{\text{max}} = 110 \text{ cm}^2/\text{mol}$. To pasmo pokrywa się z "długofalowym ogonem" widma wzbudzenia fosforescencji /rys.7/.

Tak więc można przyjąć, że stan S_1 jest typu $^1(n\pi^*)$ - 28200 cm^{-1} , powyżej leży stan $^1(\pi\pi^*)$ - 30200 cm^{-1} /wyznaczony z położenia maksimum widma wzbudzenia fosforescencji i maksimum widma absorpcji niskotemperaturowej/. Położenie stanu tripletowego $^3(\pi\pi^*)$ określone z przejścia /0 - 0/ w fosforescencji wynosi 22600 cm^{-1} . - pomiar wykonany w kryształach mieszanym DMABA w TBB /rys.9/.

Separacja stanów $^1(n\pi^*)$ - $^3(n\pi^*)$ oceniona w pracy /9/ wynosi 3000 cm^{-1} . W przypadku benzaldehydu i jego p-bromo, p-chloro, p-metylo i p-metoksy pochodnych ta separacja energetyczna wynosi około 1700 cm^{-1} - H.Hayashi i inni /28/.

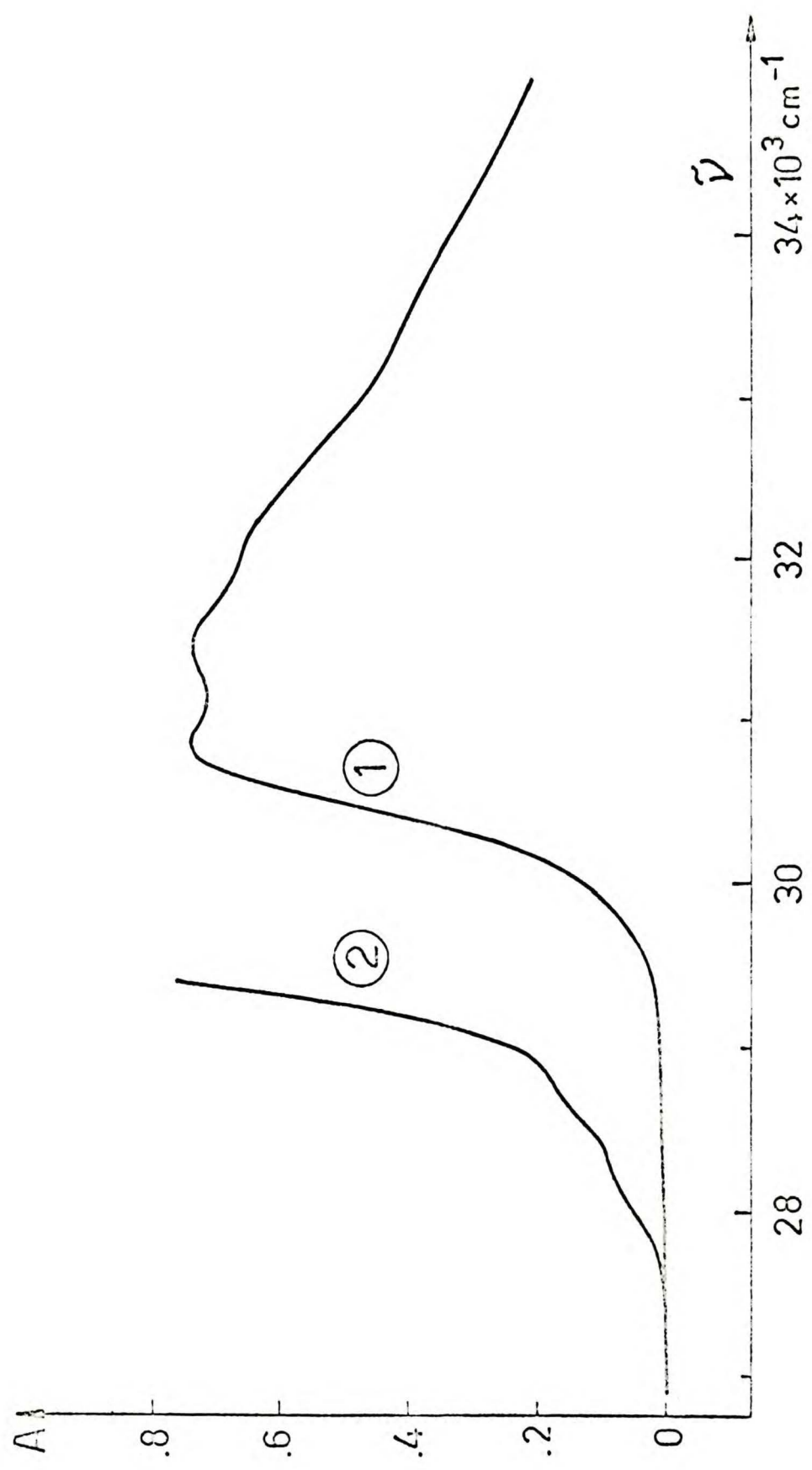
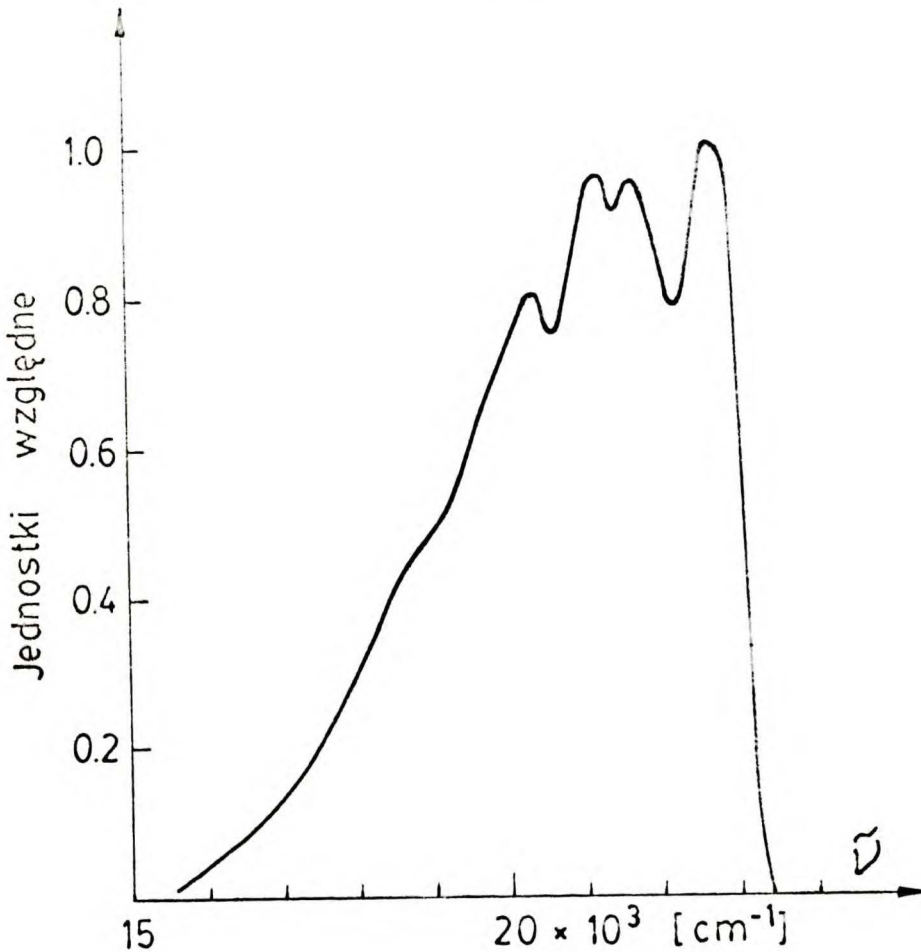


Fig. 2. Widmo absorpcji DMABA w heksanie $T = \text{pok.}$, $c = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$: 1/ $l = 0,1 \text{ cm}$, 2/ $l = 4 \text{ cm}$

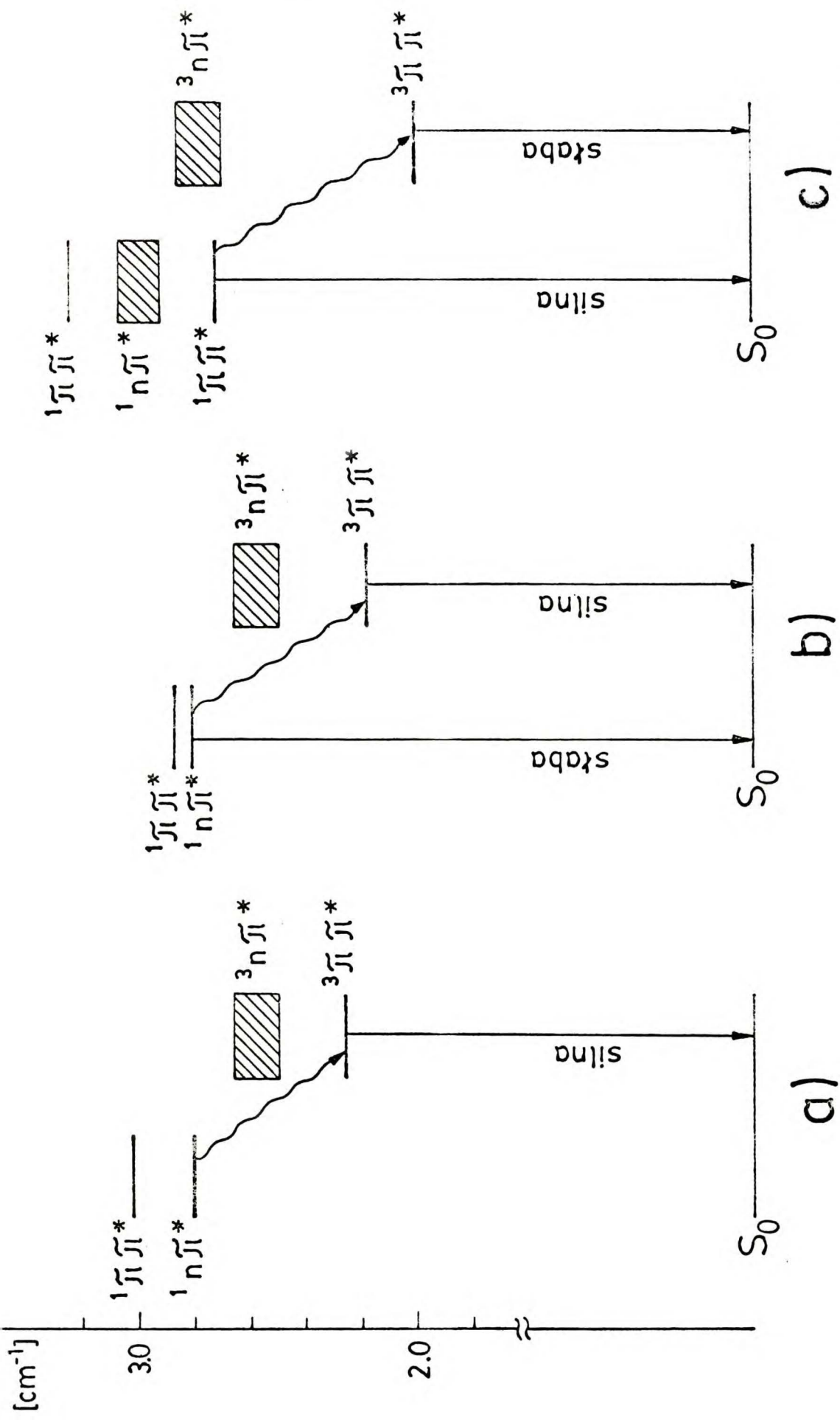


Rys.9. DMABA w TBB T = 77 K widmo fosforescencji

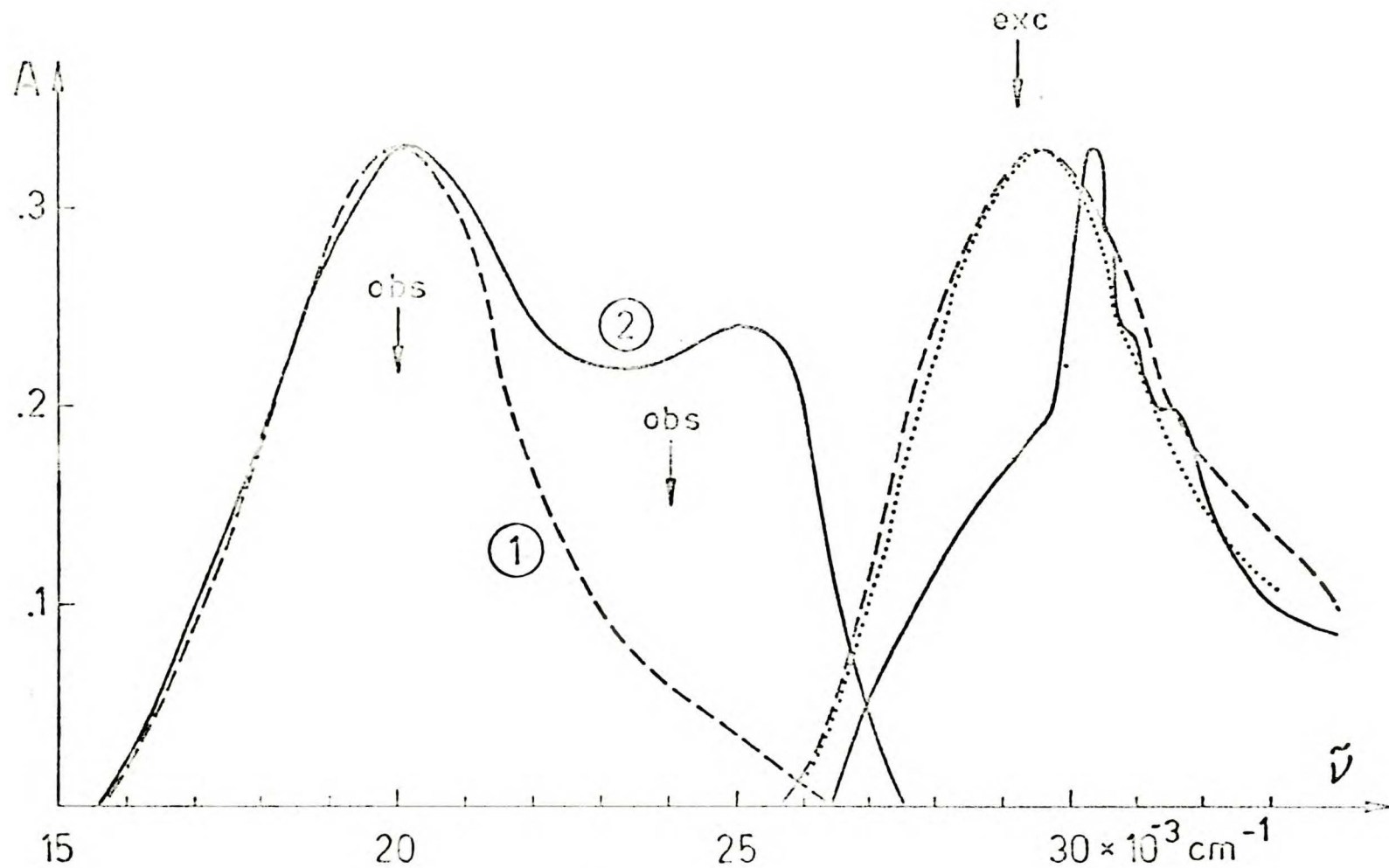
$$\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 30800 \text{ cm}^{-1}.$$

Tak więc wyższy stan tripletowy typu $n\pi^*$ powinien mieć energię w granicach 25000 cm^{-1} - 26500 cm^{-1} . Wyniki te przedstawiono graficznie na rysunku 10a.

Widmo fluorescencji DMABA w MP /T = 77 K, T = 83 K/ składa się z dwóch pasm: długofalowego $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 20000 \text{ cm}^{-1}$ /F I/ i krótkofalowego $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 25000 \text{ cm}^{-1}$ /F II/, /rys.11/. W miarę ogrzewania próbki intensywność obu pasm zmniejsza się: F/II/ zanika w temperaturze powyżej 103 K, F/I/ w temperaturze około 120 K.



Rys.10. Schemat poziomów elektronowych DMABA w: a/ MP, b/ MeHF, c/ Metanol + H₂O /4:1/.



Rys. 11. DMABA w MP $c = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$ $T = 83 \text{ K}$ - widmo fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 29200 \text{ cm}^{-1}$.
 Widma wzbudzenia: --- fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 20000 \text{ cm}^{-1}$, fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 24000 \text{ cm}^{-1}$, — widmo absorpcji. $T = 103 \text{ K}$ --- widmo fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 29200 \text{ cm}^{-1}$

Widma wzbudzenia fluorescencji krótko - /F II/ i długofalowej /F I/ zmierzone w temperaturze 83 K /rys. 11/ różnią się między sobą nieznacznie i zdecydowanie odzwierciedlają tę część widma absorpcji, która jest przypisywana agregatom. Zaniedbywalnie małe różnice widm wzbudzenia mogą wskazywać, że obie fluorescencje są związane z tym samym agregatem w stanie podstawowym /najprawdopodobniej dimerem/. Czas życia fluorescencji krótkofalowej F/II/ / 10^{-5} M DMABA w MP, 100 K, $\tilde{\nu}_{exc} = 29664 \text{ cm}^{-1}$ / wynosi $0,5 \pm 0,3$ nsek. Krzywa zaniku fluorescencji długofalowej F/II/ jest sumą dwóch exponent, a wyliczone czasy życia wynoszą $\tau_1 = 7,4$ nsek, $\tau_2 = 12,6$ nsek /29/.

Można przyjąć, że pierwotnie wzbudzony agregat /dimer/ DMABA w MP, odpowiedzialny za fluorescencję wysokoenergetyczną, może relaksować do formy ekscimerowej emitującej fluorescencję niskoenergetyczną.

Na zakończenie należy zaznaczyć, że DMABA, który jest związkiem silnie polarnym już w stanie podstawowym, $\mu = 5,6$ D /30/, tworzy agregaty w MP wyjątkowo łatwo, zaczynając od dimerów, a kończąc na mikrokrystalitach. Różne formy agregatów mogą mieć różne widma wzbudzenia w obszarze $30000 \text{ cm}^{-1} - 26000 \text{ cm}^{-1}$. Przebieg agregacji może być zależny między innymi od stężenia, szybkości chłodzenia lub śladowych ilości wody. Wpływ tych wszystkich czynników jest trudny do kontrolowania i tym można tłumaczyć przesuwanie się maksimów widm wzbudzenia fluorescencji mierzonych w przeprowadzonych doświadczeniach nawet do 27000 cm^{-1} . Obserwowano wtedy także gwałtowne przesuwanie się maksimów absorpcji niskotemperaturowej.

4.3. Badania w środowisku słabo polarnym aprotycznym

W szklawie 2-metylotetrahydrofuranowym /MTHF/ przy stężeniu DMABA rzędu $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ nie obserwowano intensywne pasm fluorescencji, które można by wiązać z dimerem lub wyższym agregatem.

W sztywnym środowisku pojawia się intensywna słabo strukturowana fosforescencja $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 21800 \text{ cm}^{-1}$, której widmo wzbudzenia odzwierciedla dobrze widmo absorpcji /rys.12/.

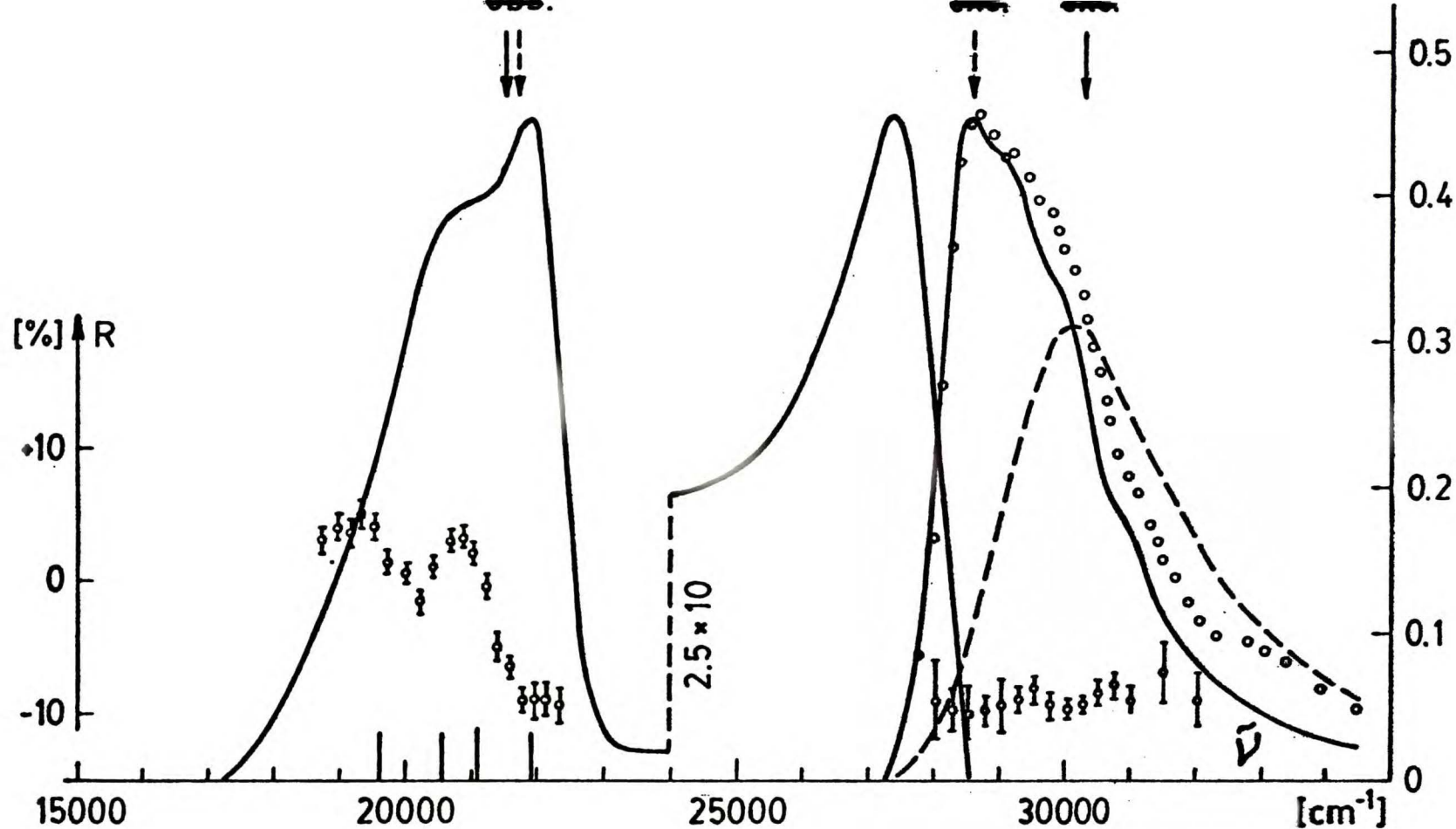
Słaba niestrukturowana fluorescencja $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 27300 \text{ cm}^{-1}$ z racji swojego położenia przypisana została monomerowi /fluorescencja agregatów w MP miała maksimum przy 25000 cm^{-1} /. Widma wzbudzenia fluorescencji nie udało się zmierzyć z powodu małej wydajności kwantowej i znacznego nakrywania się widma fluorescencji i niskotemperaturowego widma absorpcji.

Układ poziomów energetycznych DMABA w MTHF

Z pracy Goodman'a i Koyanagi /31/ wynika, że stany $^1(n\pi^*)$ benzaldehydu ulegają w środowisku polarnym lecz aprotycznym stosunkowo niewielkiemu przesunięciu krótkofalowemu /300 - 400 cm^{-1} /.

Niewielkim także zmianom ulega wartość separacji energetycznej stanów $^3(n\pi^*)$ i $^1(n\pi^*)$. Dlatego położenie singletu $n\pi^*$ i separację energetyczną stanów $^1(n\pi^*) - ^3(n\pi^*)$ DMABA w MTHF przyjęto taką samą jak w przypadku środowiska niepolarnego /MP/. Położenie stanu $^1(\pi\pi^*)$ i $^3(\pi\pi^*)$ wyznaczono odpowiednio z maksimum widma absorpcji niskotemperaturowej i przejścia /0 - 0/ widma fosforescencji. Schemat graficzny pokazano na rysunku 10b.

W celu określenia mechanizmów mieszania się stanów singletowych z najniższym stanem tripletowym wykonano pomiary widm



Rys.12. DMABA w MTHF $T = 83 \text{ K}$ $c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$: — widmo absorpcji $/T = 83 \text{ K}/$; ---- widmo absorpcji $/T = 293 \text{ K}/$; oooo widmo wzbudzenia fosforescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 21500 \text{ cm}^{-1}$; — widmo fluorescencji i fosforescencji $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 30300 \text{ cm}^{-1}$; oo widmo anizotropii fosforescencji $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 28600 \text{ cm}^{-1}$; widmo anizotropii wzbudzenia fosforescencji oo $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 21700 \text{ cm}^{-1}$. Kreskami pionowymi oznaczono maksima oscylacyjne widma fosforescencji DMABA w TBB unormowane tak by $\tilde{\nu}^{\circ\circ}/\text{DMABA w TBB}/ = \tilde{\nu}^{\circ\circ}/\text{DMABA w MTHF}/$.

anizotropii /R/ fosforescencji i wzbudzenia fosforescencji /rys. 12/.

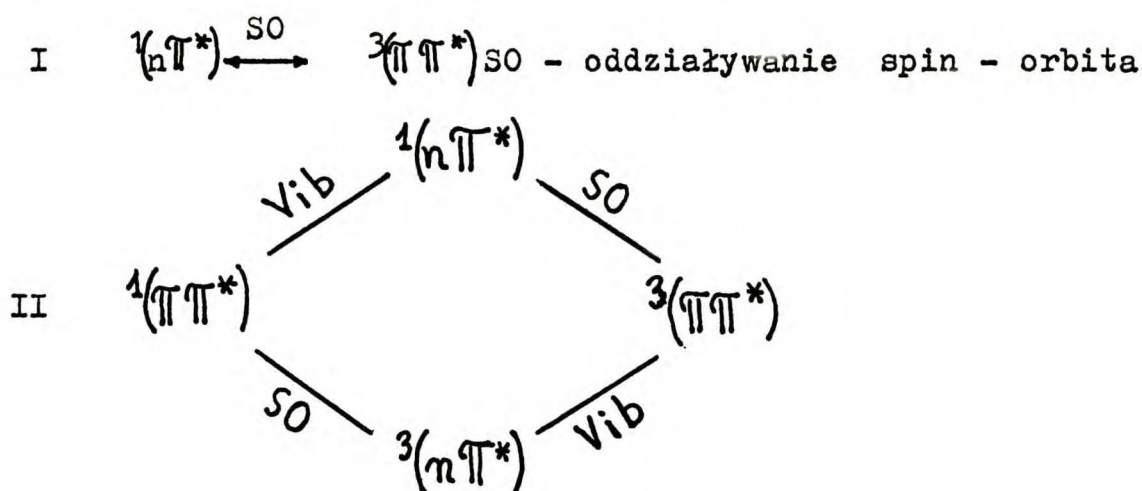
Opierając się na przybliżeniu dipolowym dla unieruchomionych w przestrzeni cząsteczek z kątem β między kierunkami przejścia w absorpcji i emisji przy wzbudzeniu światłem spolaryzowanym otrzymuje się następujące zależności /32, 33/ :

$$-0,2 \leq R = \frac{2}{3} \cos^2 \beta - \frac{1}{5} \leq 0,4$$

Wszystkie pomiary anizotropii były wykonywane w szklkach i dlatego zanedbywano czynnik depolaryzacyjny związany z ruchem rotacyjnym cząsteczek.

Wartości anizotropii wzbudzenia fosforescencji są ujemne w całym obszarze pierwszego pasma absorpcji. Extrema widma anizotropii fosforescencji odpowiadają w przybliżeniu maksimum struktury oscylacyjnej widma fosforescencji DMABA w kryształach TBB.

Rozważmy możliwe mechanizmy mieszania się najniższego tripletu $3(\pi\pi^*)$ z wyżej leżącymi stanami singletowymi



Vib - oddziaływanie wibronowe.

Nie uwzględniono oddziaływania stanu $3(\pi\pi^*)$ z wysoko leżącymi stanami $1(\sigma\pi^*)$ i $1(\pi\sigma^*)$ /11/. Zanedbano także jako małe, w porównaniu z I i II, oddziaływanie spinowo-wibronowe miesza-

jące w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń stany o tej samej konfiguracji /8,34/.

Jeżeli przyjąć, że grupa dwumetyloaminowa leży w płaszczyźnie pierścienia benzenowego, wtedy DMABA w stanie podstawowym ma symetrię C_s . Reprezentacje zgodnie z którymi transformują się stany $n\pi^*$ i $\pi\pi^*$ wypisano w poniższej tabeli:

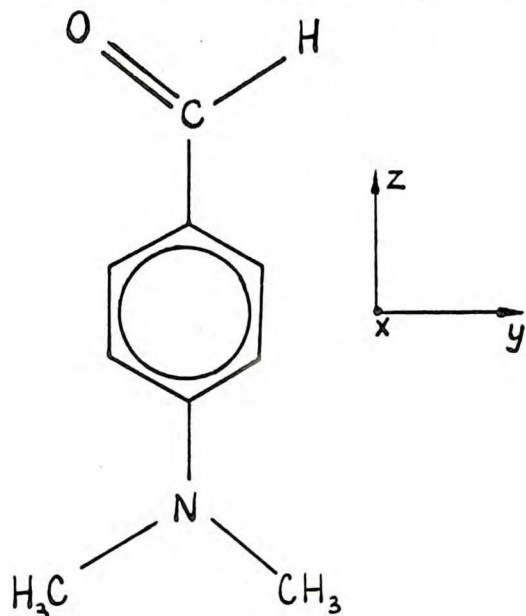


Tabela 1

$n\pi^*$	$A'' / x, R_y, R_z /$
$\pi\pi^*$	$A' / z, y, R_x /$

Mając na uwadze dwa wymienione powyżej mechanizmy mieszania się stanów singletowych z najniższym stanem tripletowym możemy napisać następujące wyrażenie na moment przejścia $T_1 \rightarrow S_0$ /wzór 5/:

$$\vec{M}_{TS_0} = A \langle {}^1(n\pi^*) | \vec{x} | S_0 \rangle + B \langle {}^1(\pi\pi^*) | \begin{matrix} \vec{z} \\ \vec{y} \end{matrix} | S_0 \rangle$$

gdzie A i B odpowiednio współczynniki liczone w pierwszym i drugim rzędzie rachunku zaburzeń dla sprzężenia spinowo-orbitalnego i spinowo-orbitalno-wibronowego. Moment przejścia $T_1 \rightarrow S_0$ określony przez pierwszy wyraz napisanego powyżej wzoru będzie związany z istnieniem różnego od zera elementu macierzowego $\langle {}^1(n\pi^*) | \vec{x} | S_0 \rangle$, a więc fosforescencja powinna być spolaryzowana wzdłuż osi x. Mechanizm ten powinien dać ujemną wartość anizo-

tropii w całym zakresie widma fosforescencji. W przypadku oddziaływania pomiędzy stanami zgodnie ze schematem II odgrywały będą rolę elementy macierzowe $\langle 1(\pi\pi^*) \left| \frac{z}{y} \right| S_0 \rangle$ i fosforescencja powinna być spolaryzowana w płaszczyźnie cząsteczki. Dobrze to widać gdy unormuje się widma DMABA w MTHF i w kryształach TBB tak aby ich pasma /0 - 0/ pokrywały się, wtedy w przybliżeniu drugiemu i czwartemu maksimum oscylacyjnemu odpowiadają dodatnie wartości anizotropii /rys.12/. Tak więc istnienie momentu przejścia $3(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ dla DMABA w MTHF jest związane z obydwojema wyżej wymienionymi mechanizmami /I + II/.

Powyższe wyniki wskazują, że:

1. Sekwencja poziomów $1(n\pi^*)$ i $1(\pi\pi^*)$ DMABA w MTHF jest taka sama jak w środowisku niepolarnym /MP/ i dominującym przejściem promienistym jest fosforescencja.
2. Separacja energetyczna $\Delta E = E^1(\pi\pi^*) - E^1(n\pi^*)$ w MTHF jest niewielka i została oszacowana na około 600 cm^{-1} .

4.4. Badania w środowisku polarnym i protycznym

DMABA w środowisku polarnym i protycznym /n-propanol, metanol + H_2O / wykazuje gwałtowną zmianę kinetyki procesów emisji oraz bezpromienistej dezaktywacji do stanu podstawowego w stosunku do środowiska aprotycznego.

W tabeli 2 zebrano wydajności kwantowe fluorescencji η_F i fosforescencji η_P zmierzone w szklówkach: MTHF /83 K/, propanol /93 K/, metanol + woda /4:1/ /93 K/.

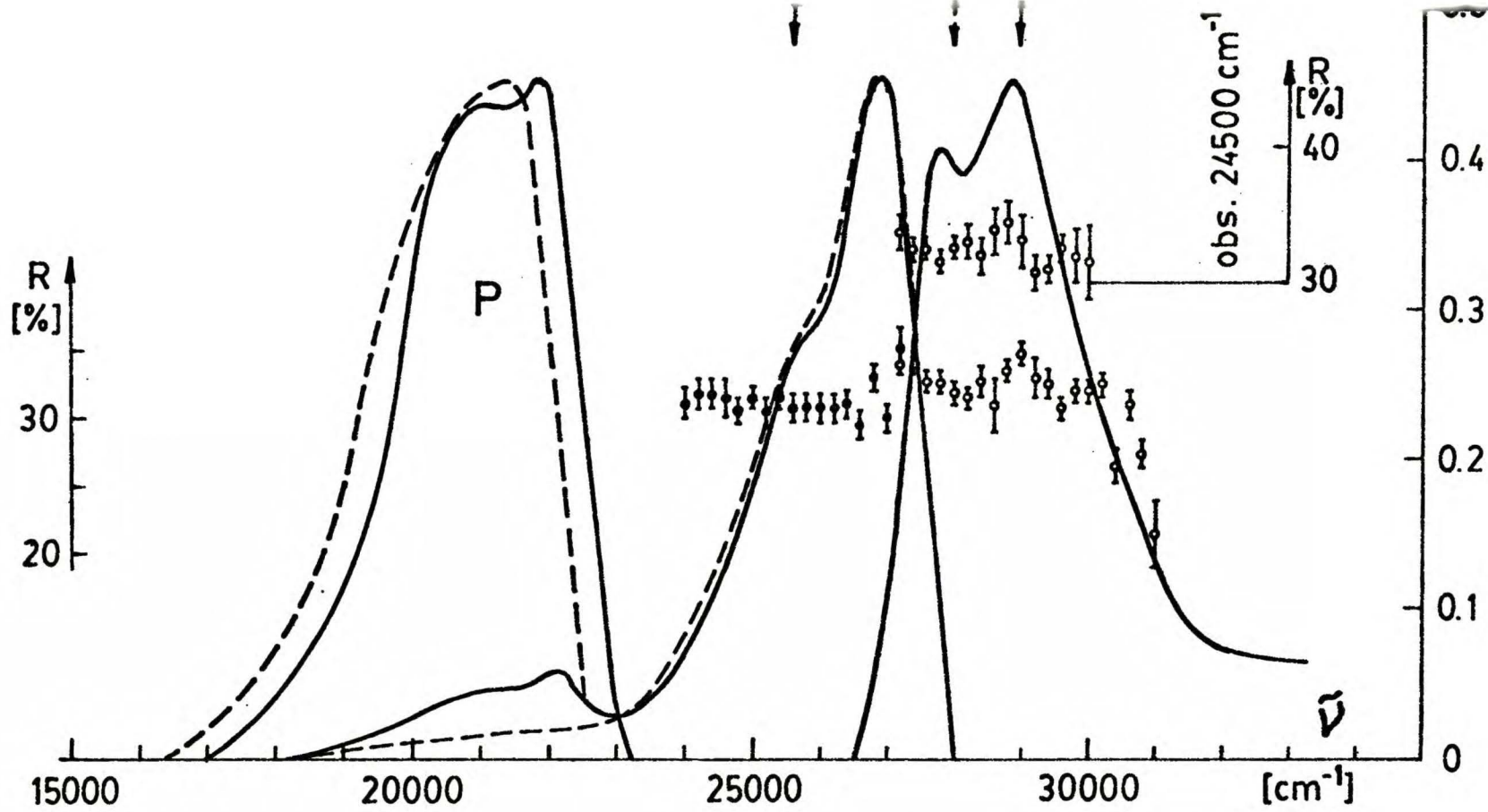
Tabela 2

Wydajności kwantowe fluorescencji η_F i fosforescencji η_P DMABA

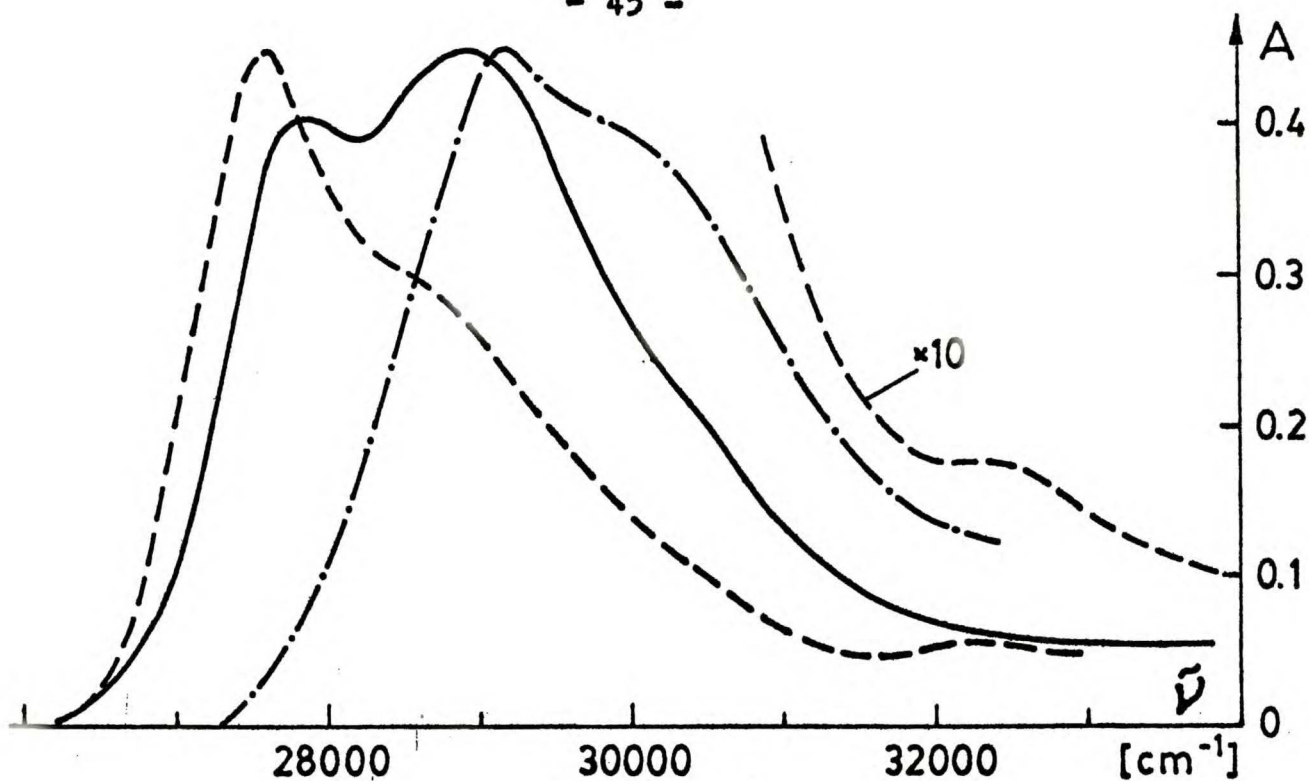
Środowisko	η_P [%]	η_F [%]	$\tilde{\nu}_{exc}$ [cm ⁻¹]	T [K]
MTHF	20 ± 1,5	0,9 ± 0,4	29500	83
n-Propanol	7 ± 1,5	56 ± 3	29500	93
Propanol	3,5 ± 0,8	93 ± 6	28000	93
Metanol + H ₂ O /4:1/	1,4 ± 0,4	98 ± 2	29000	93

Tak znaczne zmiany wydajności kwantowych mogą być skutkiem inwersji singletowych stanów elektronowych $^1(n\pi^*)$ i $^1(\pi\pi^*)$. Najniższy stan tripletowy powinien być typu $^3(\pi\pi^*)$ tak jak w środowisku niepolarnym i nieprotocycznym. Utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy wolną parą elektronową zlokalizowaną na atomie tlenu grupy aldehydowej, a rozpuszczalnikiem powoduje stabilizację wzbudzonego stanu $\pi\pi^*$, natomiast energia stanów $n\pi^*$ powinna ulec znacznemu podwyższeniu w wyniku obniżenia energii orbitału n.

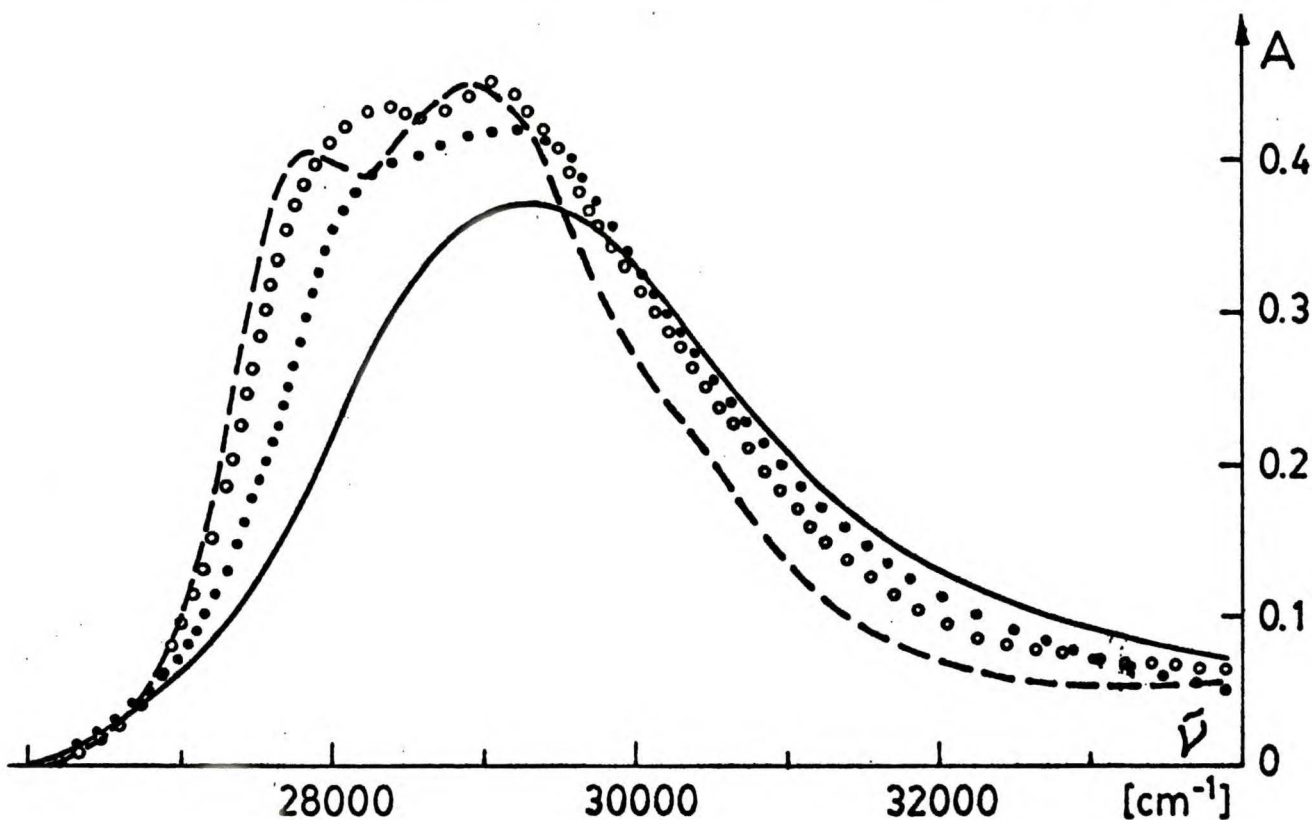
Wartości anizotropii fluorescencji i anizotropii wzbudzenia fluorescencji /rys.13/ są bliskie wartościom maksymalnym. Gwałtowny spadek wartości anizotropii wzbudzenia fluorescencji powyżej 31000 cm⁻¹ można tłumaczyć istnieniem drugiego stanu /L_b/ o przejściu spolaryzowanym prostopadle do osi długiej cząsteczki. Rzeczywiście w widmie wzbudzenia fluorescencji zmierzonym w roztworach DMABA w propanolu można zaobserwować istnienie drugiego, 10 razy słabszego pasma z maksimum przy 32500 cm⁻¹ /rys.14/



Rys. 13. DMABA w propanolu $T = 93 \text{ K}$ znormalizowane do pasma absorpcji widma luminescencji:
 — $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 29000 \text{ cm}^{-1}$, ---- $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 28000 \text{ cm}^{-1}$ /P - widmo fosforescencji zmierzone przy użyciu rotorów/ $c = 3 \times 10^{-6} \text{ M}$; — widmo absorpcji $c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$; ●●● - widmo anizotropii fluorescencji, $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 29000 \text{ cm}^{-1}$; ○○○ - widma anizotropii wzbudzenia fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 25600 \text{ cm}^{-1}$ i $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 24500 \text{ cm}^{-1}$ /przesunięte w górę, prawa skala R/ $c = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$.



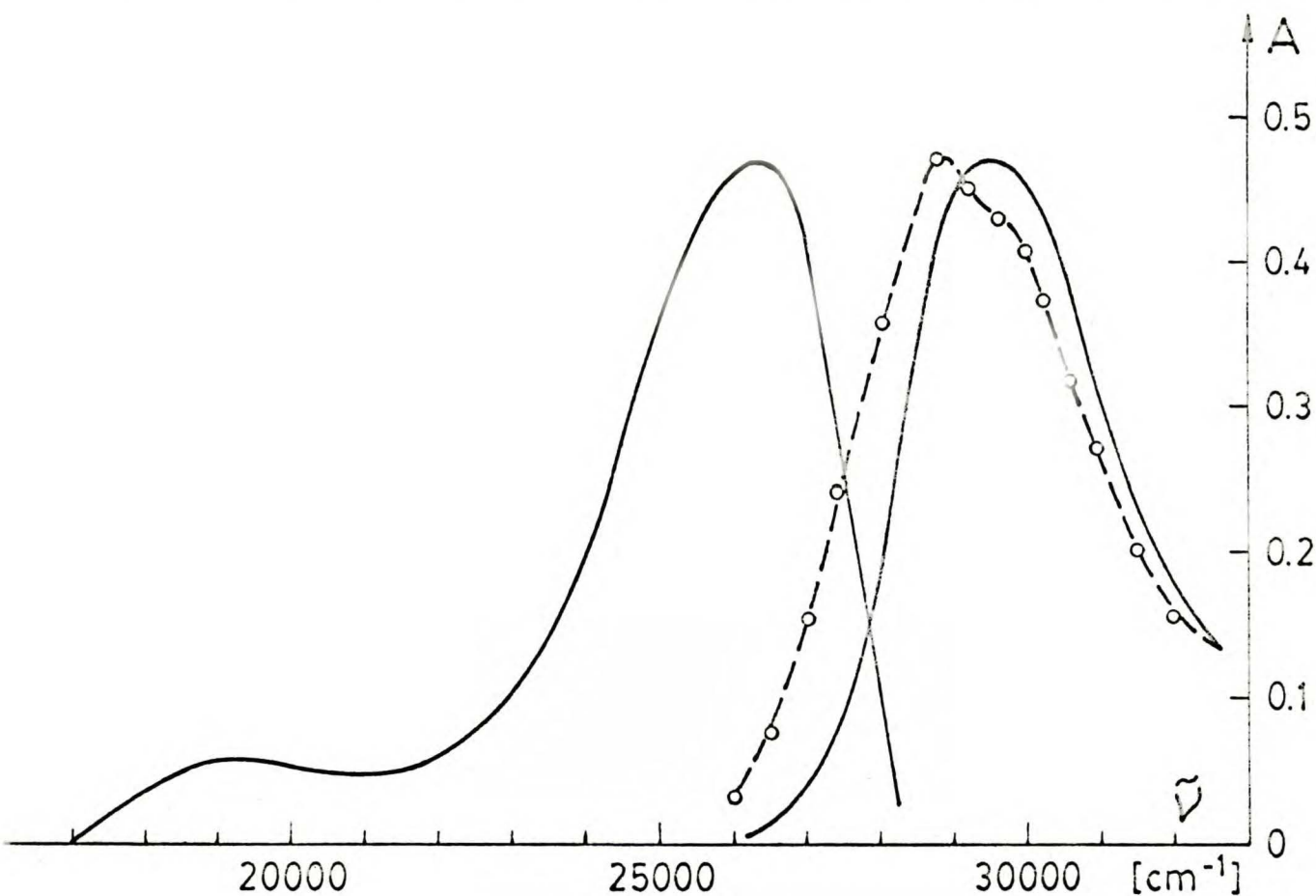
Rys.14. DMABA w propanolu $T = 93$ K: — widmo absorpcji;
 - - - - - widmo wzbudzenia fosforescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 21000 \text{ cm}^{-1}$;
 - · - · - · widmo wzbudzenia fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 25000 \text{ cm}^{-1}$.



Rys.15. DMABA w propanolu widma absorpcji: — $T = 293$ K,
 ···· $T = 193$ K, ○○○ $T = 153$ K, - - - - $T = 93$ K.

Powyższe wyniki dowodzą, iż przy przejściu od środowiska niepolarnego, aprotycznego do środowiska polarnego i protycznego w cząsteczce DMABA zachodzi inwersja wzbudzonych stanów singletowych ($^1\pi\pi^*$) i ($^1n\pi^*$).

W widmie absorpcji DMABA w propanolu obserwuje się w niskich temperaturach powstawanie nowego maksimum przy 28000 cm^{-1} /rys.15/. Widma wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji nie pokrywają się, a każde z nich w przybliżeniu odpowiada innej części widma absorpcji /rys.14/. W miarę ogrzewania próbki widmo wzbudzenia fluorescencji odtwarza znacznie lepiej widmo absorpcji /rys. 16/.



Rys.16. DMABA w propanolu $T = 293\text{ K}$ $c = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$.
 — widmo fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 29500\text{ cm}^{-1}$, — widmo absorpcji, ---- widmo wzbudzenia fluorescencji
 $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 25000\text{ cm}^{-1}$, ooo - widmo wzbudzenia fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 20000\text{ cm}^{-1}$.

Rozważmy kilka hipotez mogących tłumaczyć te efekty:

1. Powstawanie agregatów DMABA w stanie podstawowym w niskich temperaturach.
2. Zależność od temperatury stałej równowagi pomiędzy cząsteczkami tworzącymi wiązanie wodorowe z rozpuszczalnikiem i nie tworzącymi takiego wiązania.
3. Zależność stałej szybkości przejścia międzysystemowego od długości fali wzbudzającej.
4. Istnienie rotamerów w stanie podstawowym.

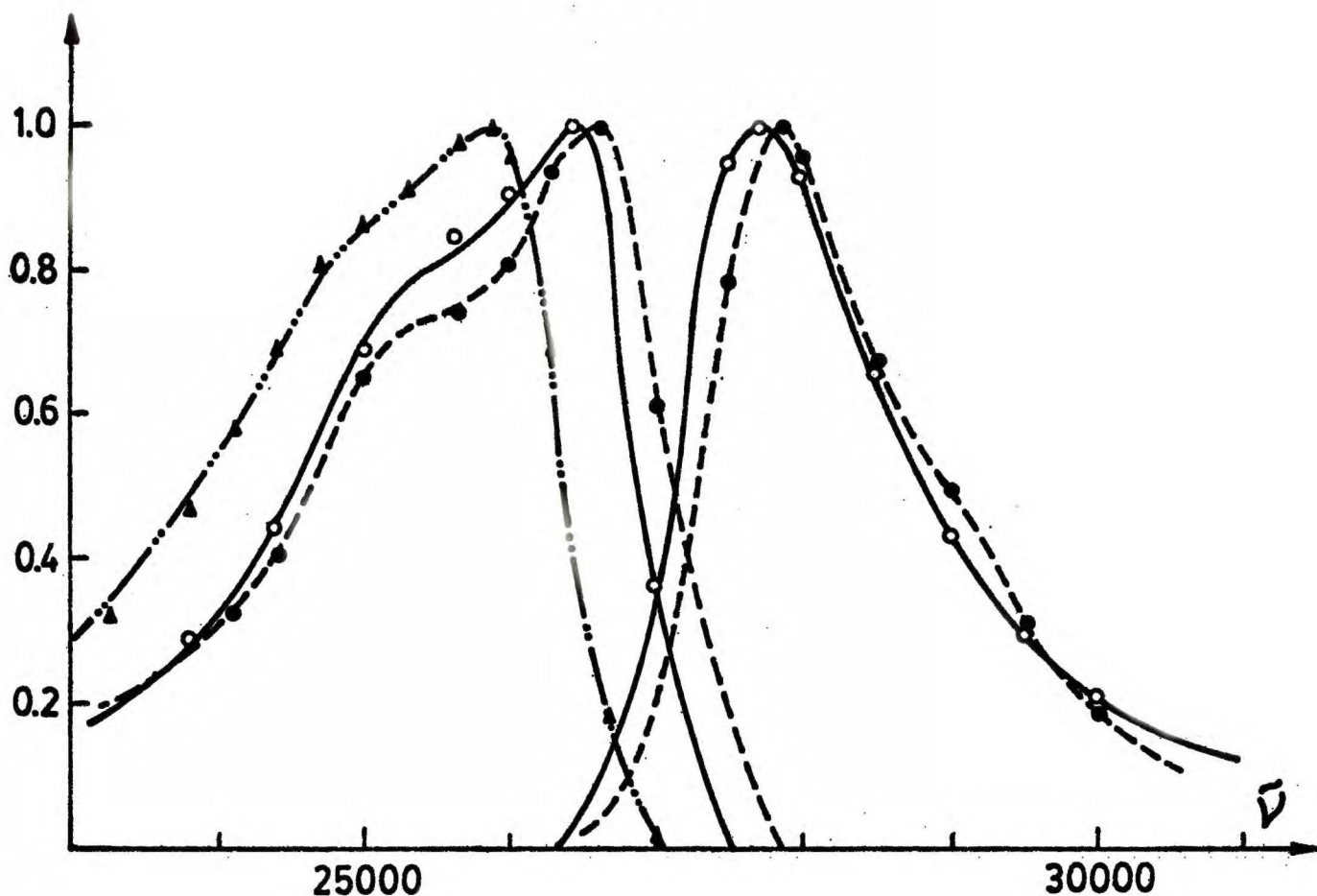
ad 1. Zarejestrowane widma absorpcji DMABA w n-propanolu /93 K/ dla stężeń od 6×10^{-5} M do $1,7 \times 10^{-5}$ M nie wykazują żadnych istotnych różnic /niewielki zakres badanych stężeń był limitowany możliwościami aparaturowymi/.

Widma wzbudzenia fluorescencji rejestrowane przy $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 25000 \text{ cm}^{-1}$ i $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 26500 \text{ cm}^{-1}$ pokryły się dokładnie dla dwóch różnych stężeń /rys. 17/.

Wartości anizotropii wzbudzenia fluorescencji były dodatnie w całym zakresie widma absorpcji niezależnie od $\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ /rys.13/.

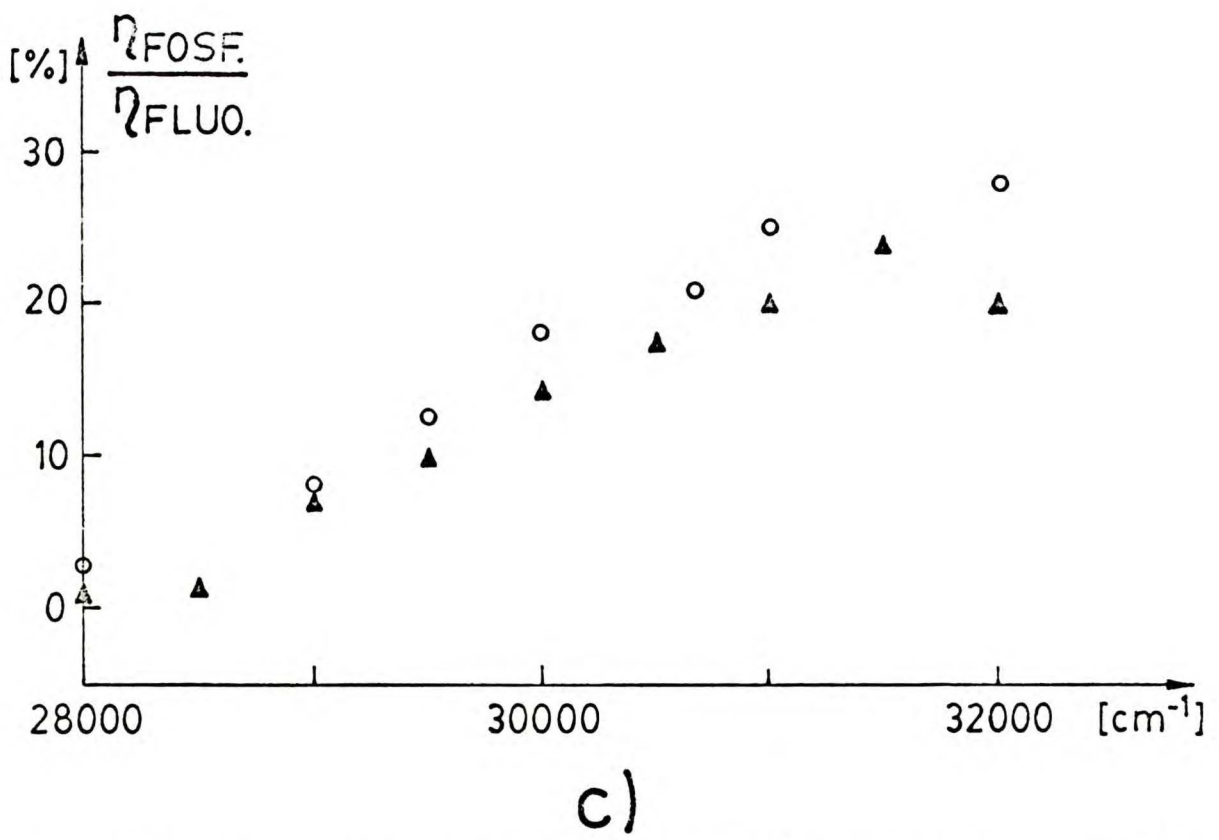
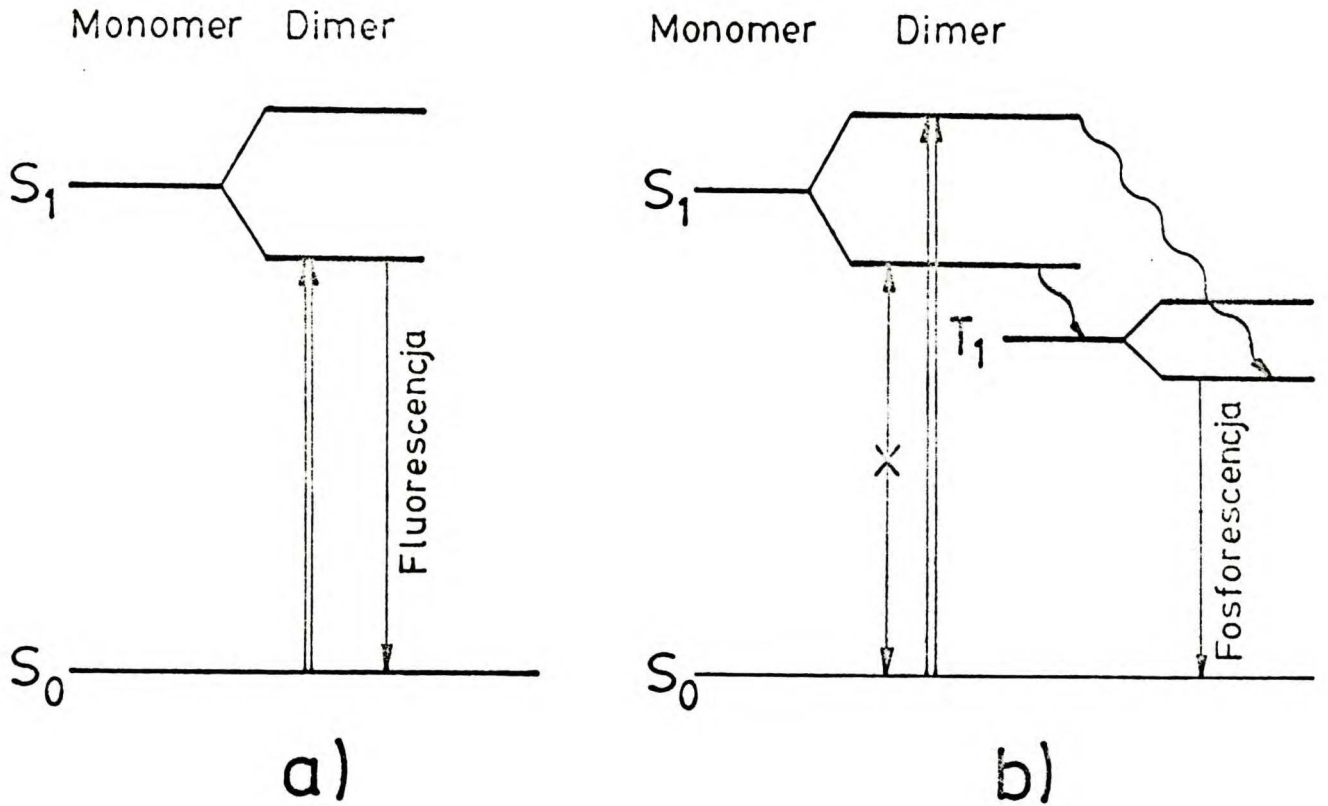
Unormowane widma fluorescencji zmierzone dla kilku stężeń DMABA w n-propanolu przy wzbudzeniu $\tilde{\nu} = 28000 \text{ cm}^{-1}$ i $\tilde{\nu} = 29000 \text{ cm}^{-1}$ pokrywają się dobrze /rys.17/. Różnice między widmami wykonanymi dla całej serii stężeń można tłumaczyć znaczną reabsorbpcją spowodowaną silnym nakrywaniem się widma fluorescencji i niskotemperaturowego widma absorpcji.

Powyższe wyniki eksperymentalne wydają się przeczyć hipotezie istnienia agregatów DMABA w n-propanolu, które charakteryzowałyby się intensywną fluorescencją /rys. 18a/. Możliwe jest



Rys.17. DMABA w propanolu: widma fluorescencji /nie korygowane ze względu na ozułość toku detekcji spektrofluorymetru/
 $T = 123 \text{ K}$, $c = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ---- $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 29000 \text{ cm}^{-1}$,
 ●●●● $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 28000 \text{ cm}^{-1}$; $c = 5,6 \times 10^{-5} \text{ M}$
 — $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 29000 \text{ cm}^{-1}$, ○○○ $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 28000 \text{ cm}^{-1}$;
 $c = 4,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ - - - - $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 29000 \text{ cm}^{-1}$, ▲▲ $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 28000 \text{ cm}^{-1}$.
 Widma wzbudzenia /nie korygowane/ $c = 4,5 \times 10^{-6} \text{ M}$
 ---- $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 25000 \text{ cm}^{-1}$, ●●●● $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 26500 \text{ cm}^{-1}$;
 $c = 3,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ — $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 25000 \text{ cm}^{-1}$,
 ○○○ $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 26500 \text{ cm}^{-1}$.

istnienie agregatów charakteryzujących się zanedbywalnie małą wydajnością fluorescencji i intensywną fosforescencją /rys.18b/, co powodowałoby silną zależność stosunku η_F/η_P od stężenia.



Rys.18. DMABA w propanolu: schematy poziomów energetycznych dimeru a/ fluoryzującego, b/ fosforyzującego /dokładny opis w tekście/, c/ stosunek wydajności kwantowych fosforescencji do fluorescencji: o - $c=3 \times 10^{-6} \text{ M}$, \blacktriangle - $c=6,7 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Jak widać /rys.18c/ pomimo 20-krotnego zwiększenia stężenia, różnica pomiędzy punktami pomiarowymi nie przekracza 20%.

Wyniki tych doświadczeń pozwalają więc na wyeliminowanie z dalszych rozważań możliwości powstawania agregatów w stanie podstawowym w zakresie temperatur 293 K - 83 K dla stężeń $c = 6 \times 10^{-5} M$.

ad 2. Załóżmy istnienie zależnej od temperatury równowagi dwóch różnych form DMABA w propanolu gdzie:

Forma I - silnie fluoryzuje, natomiast wydajność kwantowa przypisywanej jej fosforescencji jest bliska zeru.

Forma II - fosforyzuje ze znaczną wydajnością kwantową, lecz nie fluoryzuje.

Formie I należałoby przypisać część niskoenergetyczną widma absorpcji, dobrze pokrywającą się z widmem wzbudzenia fluorescencji. Z istnieniem formy II wiązałyby się krótkofalowa część absorpcji, która w przybliżeniu jest odtwarzana przez widmo wzbudzenia fosforescencji.

Należy sobie zadać zasadnicze pytanie czy można tłumaczyć tak różne własności obu form równowagą pomiędzy cząsteczkami tworzącymi wiązanie i nie tworzącymi wiązania wodorowego z rozpuszczalnikiem?

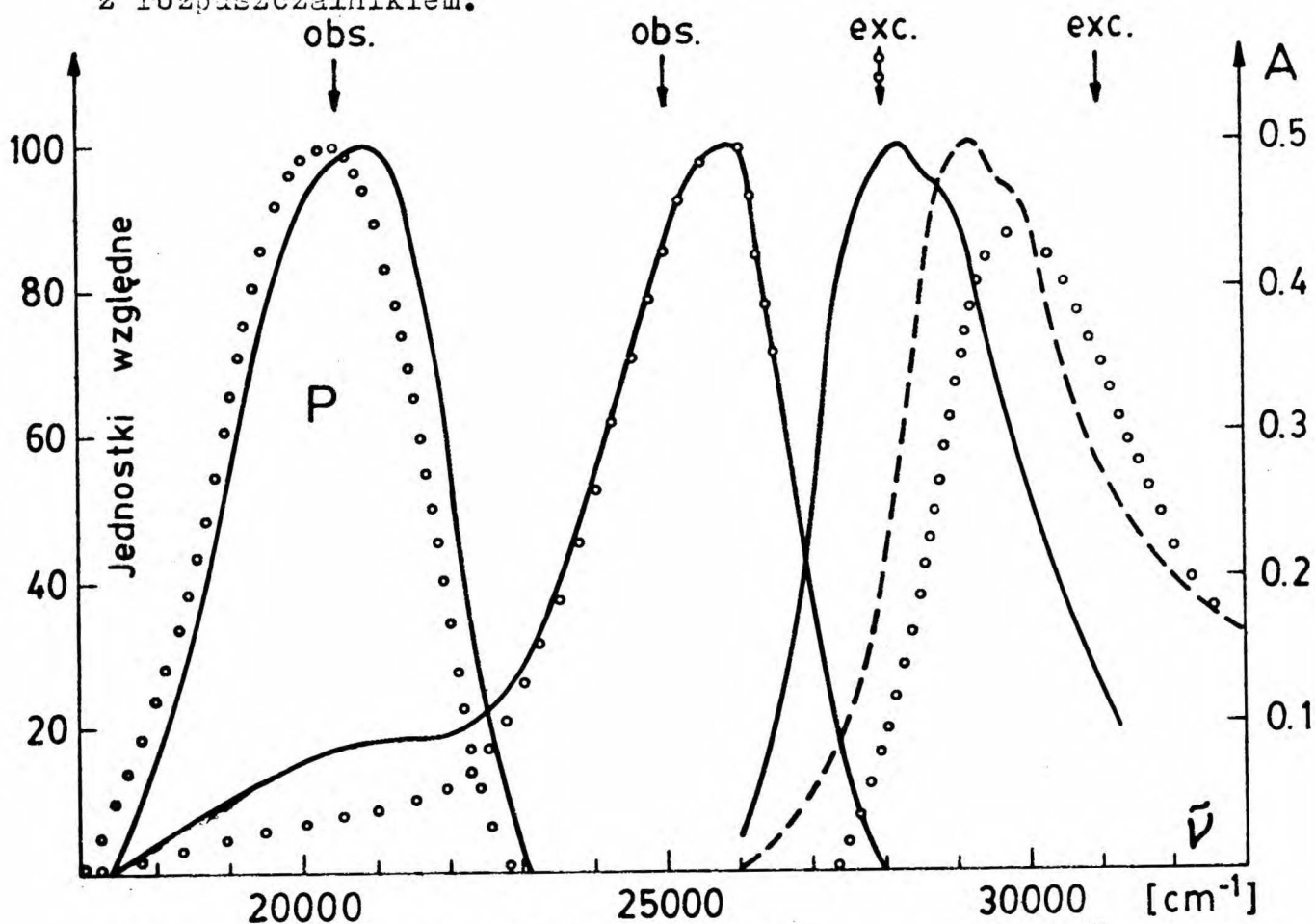
W temperaturze pokojowej maksimum widma absorpcji DMABA w n-propanolu / $\xi = 20,2$ / jest przesunięte długofalowo w stosunku do maksimum absorpcji w acetonitrylu / $\xi = 36,5$ /. Widmo absorpcji w metanolu / $\xi = 32,6$ / nie różni się od widma w propanolu pomimo znacznej różnicy stałej dielektrycznej.

Należy więc przypuszczać, że DMABA tworzy wiązanie wodorowe z cząsteczkami propanolu już w temperaturze pokojowej.

Widma wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji DMABA wyko-

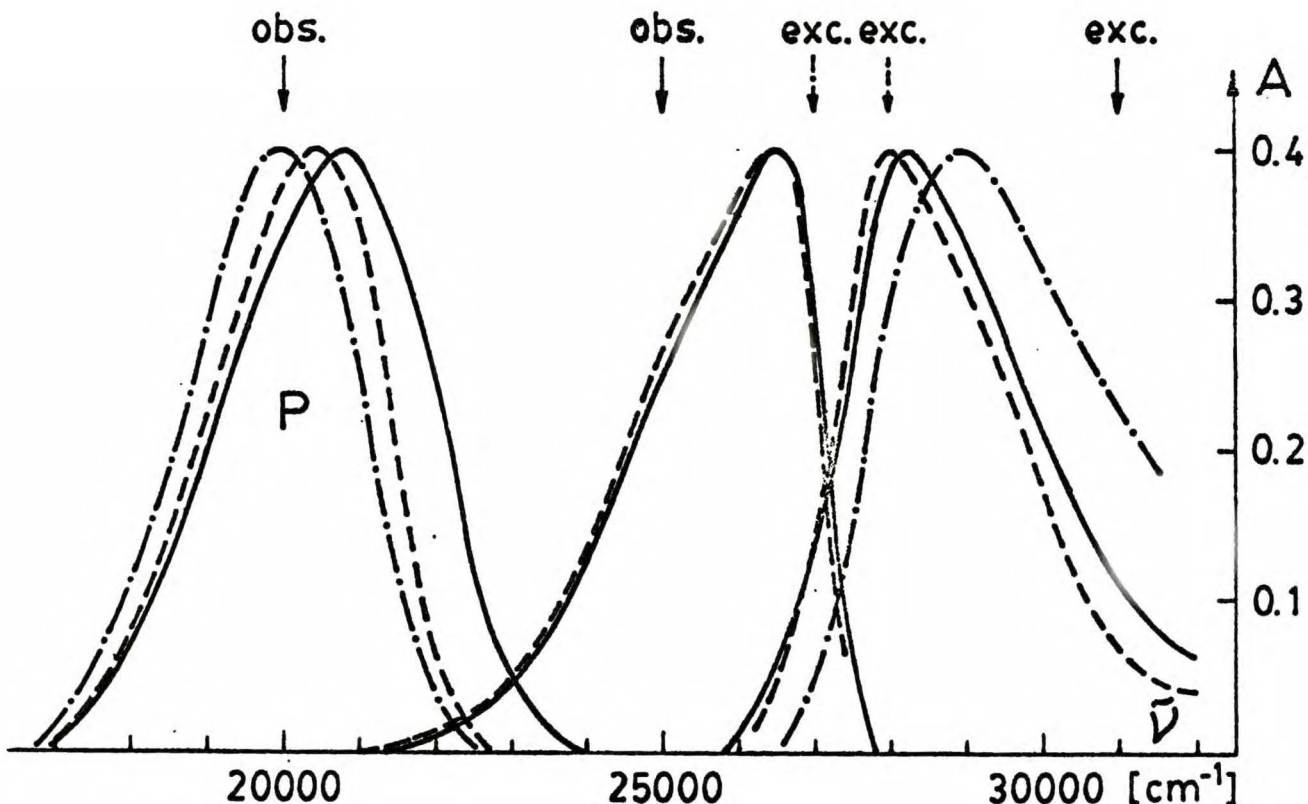
nane w śniegu acetonitrylowym nie pokrywają się. Położenie maksimum intensywności fosforescencji zależy nieco od długości fali wzbudzającej /rys.19/. Maksimum widma fluorescencji nie zmienia swojego położenia w funkcji długości fali wzbudzającej.

W środowisku polarnym lecz aprotycznym zaobserwowano więc analogiczne efekty jak w szklawie propanolowym. Dowodzi to, że obserwowane różnice między widmami wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji nie są związane z równowagą wiązania wodorowego z rozpuszczalnikiem.



Rys.19. DMABA w acetonitrylu $T = 77\text{ K}$ $c = 1,5 \times 10^{-5}\text{ M}$. Widma luminescencji — $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 31000\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{exc}} = 28000\text{ cm}^{-1}$ /P - widmo fosforescencji zmierzone przy użyciu modulatora światła/; — widmo wzbudzenia fluorescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 25000\text{ cm}^{-1}$, --- widmo wzbudzenia fosforescencji $\tilde{\nu}_{\text{obs}} = 20500\text{ cm}^{-1}$; $\circ\circ\circ$ widmo absorpcji $T = 293\text{ K}$.

ad 3,4. W celu sprawdzenia dwóch ostatnich hipotez mających wyjaśnić zjawiska występujące w n-propanolu wykonane zostały pomiary w szklawie metanol + woda /4:1/.



Rys.20. DMABA w metanolu + H₂O /4:1/ T = 98 K c = 4x10⁻⁶M.

Widma luminescencji: — $\tilde{\nu}_{exc} = 31000 \text{ cm}^{-1}$,
 ---- $\tilde{\nu}_{exc} = 28000 \text{ cm}^{-1}$, -.-.- $\tilde{\nu}_{exc} = 27000 \text{ cm}^{-1}$

/P widmo fosforescencji zmierzone przy użyciu modulatora światła/; ---- widmo wzbudzenia fluorescencji

$\tilde{\nu}_{obs} = 25000 \text{ cm}^{-1}$, -.-.- widmo wzbudzenia fosforescencji; $\tilde{\nu}_{obs} = 20000 \text{ cm}^{-1}$, — widmo absorpcji
 /c = 1,5x10⁻⁵M/.

Nie obserwowano, jak to miało miejsce w przypadku propanolu, pojawienia się dwóch maksimów w niskotemperaturowym widmie absorpcji. Widmo wzbudzenia fluorescencji pokrywa się z widmem

absorpcji, pewne rozbieżności istnieją na zboczu krótkofalowym. Ten fakt potwierdza obserwacje poczynione w propanolu, gdzie największe rozbieżności widma wzbudzenia fluorescencji i absorpcji występowały w części wysokoenergetycznej. Widmo wzbudzenia fosforescencji zarówno w szkliwie metanol:woda jak i w szkliwie propanolowym nie pokrywa się z widmem absorpcji i jest przesunięte krótkofalowo. Oczywistą konsekwencją tego faktu jest zależność stosunku wydajności kwantowych fosforescencji η_P i fluorescencji η_F od długości fali wzbudzającej, co pokazano w przypadku propanolu na rysunku 18c. Podobne efekty obserwował Mac Glynn /12/ badając cząsteczkę 4-nitro-N,N-dwumetyloaniliny i tłumaczył je zależnością stałej szybkości przejścia międzysystemowego od długości fali wzbudzającej. Przeczy tej hipotezie, w przypadku DMABA, zależność położenia maksimów widm fosforescencji od długości fali wzbudzającej /rys.13, 19, 20/ i czasów życia fosforescencji zmierzonych w propanolu od $\tilde{\nu}_{exc}$ /tabela 3/.

Tabela 3

Czasy życia fosforescencji w ośrodkach o różnej polarności i protoczności dla różnych długości fali wzbudzającej τ_P [sek], $c = 4 \times 10^{-5} M$ /MTHF,propanol/; $c = 6,7 \times 10^{-5} M$ /metanol + H₂O/

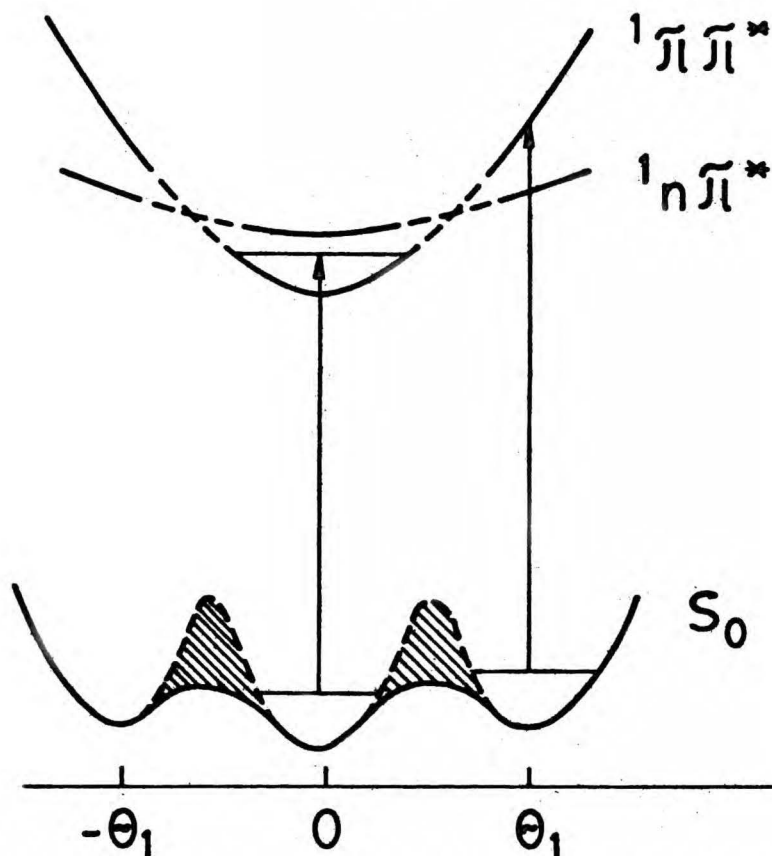
$\tilde{\nu}$ wzbudzenia [cm ⁻¹]	27300	32000	32000
$\tilde{\nu}$ obserwacji [cm ⁻¹]	19000	19000	22000
MTHF	0,20±0,01	0,21±0,01	0,20±0,01
Propanol	0,26±0,01	0,20±0,01	0,19±0,01
$\tilde{\nu}$ obserwacji [cm ⁻¹]	18700	18700	21000
Metanol + H ₂ O /4:1/	0,31±0,01	0,33±0,02	0,33±0,01

Czasy życia τ_p stanu fosforyzującego T_1 cząsteczki DMABA mierzone w temperaturze $T = 77\text{ K}$ w MTHF nie zależą od liczby fawowej promieniowania wzbudzającego, natomiast w propanolu obserwuje się taką zależność. W szklawie metanol + woda ze względu na małą wydajność kwantową fosforescencji przeprowadzono pomiary przy szeroko otwartej szczelinie toru analizującego, a więc złej rozdzielczości spektralnej. Mogło to spowodować, że zmierzone czasy życia z dokładnością do błędu doświadczalnego równają się sobie.

Wyniki powyższe wyraźnie sugerują, że zmiana mechanizmu międzysystemowego przejścia bezpromienistego nie wyjaśnia w pełni obserwowany^{ch} efektów, w szczególności przesunięcia widm fosforescencji i zmiany τ_p . W zamian za to można zaproponować model postulujący istnienie różnych rotamerów DMABA w stanie podstawowym S_0 .

Badania C. Dubroca wykazały, że w środowisku niepolarnym cząsteczki aniliny i dwumetyloaniliny nie są płaskie /kąt wychylenia orbitalu 1 względem pierścienia aromatycznego Θ jest różny od zera/ /16,17/ /rys.2/. W miarę wzrostu polarności rozpuszczalnika cząsteczki te ulegają "wypłaszczeniu" /16,17/. Opierając się na wynikach tych badań zaproponowano kształt krzywej energii potencjalnej stanu S_0 DMABA w propanolu, przy czym minimum $\Theta_0 = 0$ odpowiada formie płaskiej, $\pm \Theta_1$ formie odkształconej /rys.21/.

Efekty związane z oddziaływaniem badanej cząsteczki z otoczeniem są tradycyjnie dyskutowane jako zjawiska zależne od czasu. Dellinger i Kasha /35,36/ zaproponowali inny opis tych zjawisk, polegający na dodaniu do potencjału wewnątrzcząsteczkowego członu określającego międzycząsteczkowy potencjał zaburzający. Ten człon opisujący lepkościową barierę relaksacji rozpuszczalnika był stosowany przez autorów w następującej postaci anali-



Rys.21. Proponowany kształt i kolejność poziomów energetycznych DMABA w propanolu w funkcji kąta wychylenia Θ orbitalu 1 względem prostopadłej do pierścienia aromatycznego /dokładny opis w pracy/.

tycznej: $V = \epsilon \exp \left[-\frac{1}{2} k/Q - Q_0/Q^2 \right]$, gdzie określa wysokość bariery, natomiast kształt dany jest przez krzywą Gaussa, Q jest współrzędną określonego drgania molekuly solwatowanej. Zaburzający potencjał klatki rozpuszczalnikowej lub sztywnej matrycy ma istotne znaczenie w obszarze anharmonicznym, gdzie potencjał wewnętrzny spełnia warunek $\partial^2 U / \partial Q^2 \approx 0$. W przypadku założonej krzywej energii potencjalnej bariera związana z oddziaływaniem międzycząsteczkowym powinna mieć kształt zaznaczony linią przerywaną, jak pokazano na rysunku 21.

Kształt krzywej energii potencjalnej singletowych stanów

wzbudzonych $^1(n\pi^*)$ lub $^1(\pi\pi^*)$ w funkcji tej samej współrzędnej uogólnionej może zależeć od typu stanu.

Orbital nie wiążący n i najniższy orbital π^* grupy karbonylowej transformują się zgodnie z reprezentacjami nieprzywiedlnymi b_1 i b_2 w grupie symetrii C_{2v} /11,37/. Stan $n\pi^*$ będzie się więc transformował zgodnie z reprezentacją nieprzywiedlną A_2 i przejście $^1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ będzie wzbronione dla cząsteczki o symetrii C_{2v} , stanie się natomiast dozwolone gdy symetria cząsteczki będzie niższa, np. C_s . Pomiar widm absorpcji benzaldydu i jego pochodnych wykazują, że przejście $n\pi^*$ jest w rzeczywistości silnie wzbronione $\epsilon = 10^2$, co sugeruje że lokalna symetria C_{2v} grupy karbonylowej jest czynnikiem decydującym i przejście to jest w dużej mierze zlokalizowane w obrębie grupy aldehydowej. Wynika stąd, że krzywa energii potencjalnej stanu $n\pi^*$ w funkcji współrzędnych drgania torsyjnego lub wychylającego grupy $N/CH_3/2$ powinna mieć płaskie rozmyte minimum.

Można natomiast oczekiwać, że w przypadku przejścia typu "charge transfer" stała siłowa dla tych samych drgań powinna osiągać znacznie większe wartości.

Krzywe energii potencjalnej przedstawione na rysunku 24 wyjaśniają zmianę stosunku wydajności kwantowych fluorescencji i fosforescencji w funkcji długości fali wzbudzającej DMABA w propa-nolu. W paśmie długofalowym niskotemperaturowego widma absorpcji /28000 cm^{-1} / wzbudzona zostaje tylko forma płaska i odpowiednio zmierzone wydajności kwantowe luminescencji charakteryzują tylko tę formę. W części krótkofalowej /29000 cm^{-1} / wzbudzeniu ulega zarówno forma płaska jak i skręcona, a więc mierzymy wypadkową absorpcję. Moment przejścia fosforescencyjnego zmienia się jak

sinus podwojonego kąta skręcenia lub nachylenia orbitalu 1 względem pierścienia /§ 1.2.4/. Tak więc czas życia formy odkształconej powinien być krótszy niż formy płaskiej /tabela 3/, co potwierdza wnioski wysnute z pomiarów widm absorpcji i wzbudzenia zmierzonych w propanolu.

W fazie ciekłej po wzbudzeniu rotameru o płaskiej strukturze do Franck-Condonskiego /FC/ stanu ${}^1(\pi\pi^*)$ może następować szereg powiązanych ze sobą procesów zachodzących w stanach elektronowo wzbudzonych:

- a/ relaksacja cząsteczki DMABA połączona z reorientacją otoczki solwatacyjnej prowadząca do osiągnięcia konfiguracji najniższej energetycznie we wzbudzonym stanie ${}^1(\pi\pi^*)$,
- b/ relaksacja /aktywowana/ do stanu TICT,
- c/ bezpromieniste przejście międzysystemowe do układu stanów tripletowych /przejście ISC/.

Procesy relaksacji, w wyniku których zostaje osiągnięty zrównoważony stan wzbudzony, mogą przejawiać się w zmianie szerokości połówkowej widma fluorescencji w funkcji temperatury /rys. 22/.

Jeżeli stała szybkości reorientacji otoczki solwatacyjnej k_R jest porównywalna ze stałą szybkości fluorescencji, wtedy akt emisji będzie zachodził w cząsteczkach DMABA mających różne lokalne otoczenie i powinniśmy obserwować poszerzenie widma fluorescencji /38,39,40/. Wraz z obniżeniem temperatury procesy reorientacji zostaną uniemożliwione i w sztywnym środowisku obserwowana fluorescencja będzie odpowiadała formie całkowicie nie zrelaksowanej, co odbije się na zmniejszeniu szerokości połówkowej widma /rys.22/.

Procesy relaksacyjne umożliwiające przejście do stanu TICT

zostaną omówione dokładnie w następnym rozdziale.

Po wzbudzeniu rotamerów o niepłaskiej strukturze w stanie podstawowym do stanu $^1(\pi\pi^*)$ można oczekiwać w fazie ciekłej takich samych procesów jak opisano powyżej, jeżeli $k_{ISC}^1 \ll k_R^1$, gdzie k_{ISC}^1 - stała szybkości przejścia międzysystemowego $^1(\pi\pi^*) \rightarrow ^3(\pi\pi^*)$ formy odkształconej, k_R^1 - stała szybkości przejścia ze stanu Franck'a-Condon'a $^1(\pi\pi^*)$ formy skręconej do zrelaksowanego stanu $^1(\pi\pi^*)$ formy płaskiej. W Ośrodku sztywnym gdy $k_{ISC}^1 > k_R^1$ należy liczyć się z dodatkowym kanałem degradacji energii do stanu tripletowego $^3(\pi\pi^*)$ związanego z niepłaską strukturą DMABA. Zgodnie z proponowanym mechanizmem relaksacji widmo wzbudzenia fluorescencji powinno najlepiej pokrywać się z widmem absorpcji w temperaturze pokojowej, natomiast w niskiej temperaturze rozbieżności między obu widmami powinny się powiększać, co faktycznie ma miejsce /rys. 14,16/.

Z porównania widma absorpcji z widmami wzbudzenia DMABA zmierzonymi w propanolu i metanolu + H₂O wynika, że w drugim z wymienionych środowisk stabilizowany jest bardziej stan o geometrii płaskiej.

Układ poziomów energetycznych DMABA w środowisku polarnym protycznym /metanol + H₂O/

Położenie najniższego singletu $^1(\pi\pi^*)$ wyznaczono z przecięcia widma fluorescencji z widmem absorpcji niskotemperaturowej. Położenie najniższego poziomu tripletowego $^3(\pi\pi^*)$ ustalono z położenia maksimum widma fosforescencji przy wzbudzeniu

$\tilde{\nu} = 27000 \text{ cm}^{-1}$ /przyjmując, że w tym obszarze nie została wzbudzona forma o geometrii niepłaskiej/. Założono, że stan $^3(\pi\pi^*)$

przesuwa się w wyniku wytworzenia wiązania wodorowego o około 2000 cm^{-1} tak jak w przypadku benzaldehydu /31/, a separacja stanów $^3(\pi\pi^*)$ i $^1(\pi\pi^*)$ jest identyczna jak w środowisku niepolarnym i aprotycznym /rys.10/. Położenie wyższego stanu singletowego typu $^1(\pi\pi^*)$, L_b przyjęto takie jak w propanolu 32500 cm^{-1} , co zgadza się z położeniem tego stanu ustalonym w pracy Nagakury /15/ z pomiarów widm absorpcji DMABA w heksafluoro-2-propanolu w temperaturze pokojowej.

Reasumując więc należy stwierdzić, że zjawiska obserwowane w szklkach polarnych i protycznych takie jak niepokrywanie się widm wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji, rozbieżności pomiędzy widmem absorpcji niskotemperaturowej i widmem wzbudzenia luminescencji, zależność położenia maksimum widma fosforescencji i τ_p od długości fali wzbudzającej, mogą być zadawalająco wytłumaczone istnieniem różnych rotamerów w stanie podstawowym.

Na podstawie przeprowadzonych badań nie można jednak w pełni wykluczyć hipotezy, że niepokrywanie się widm wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji DMABA w środowisku polarnym i protycznym może być w pewnej mierze związane z zależnością stałej szybkości przejścia międzysystemowego od długości fali wzbudzającej, jak proponował to Mac Glynn w przypadku cząsteczki 4-nitro-N,N-dwumetyloaniliny /12/.

4.5. Relaksacja cząsteczki DMABA do stanu TICT

4.5.1. Zmiany wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji w funkcji temperatury

Jak opisano w rozdziale 3.1. w niepolarnym i nieprotycznym środowisku sztywnym /szklwie/ obserwuje się dwa intensywne pasma

fluorescencji DMABA, które zanikają po przejściu do fazy ciekłej. Obie te fluorescencje przypisano agregatom powstającym w stanie podstawowym w niskich temperaturach.

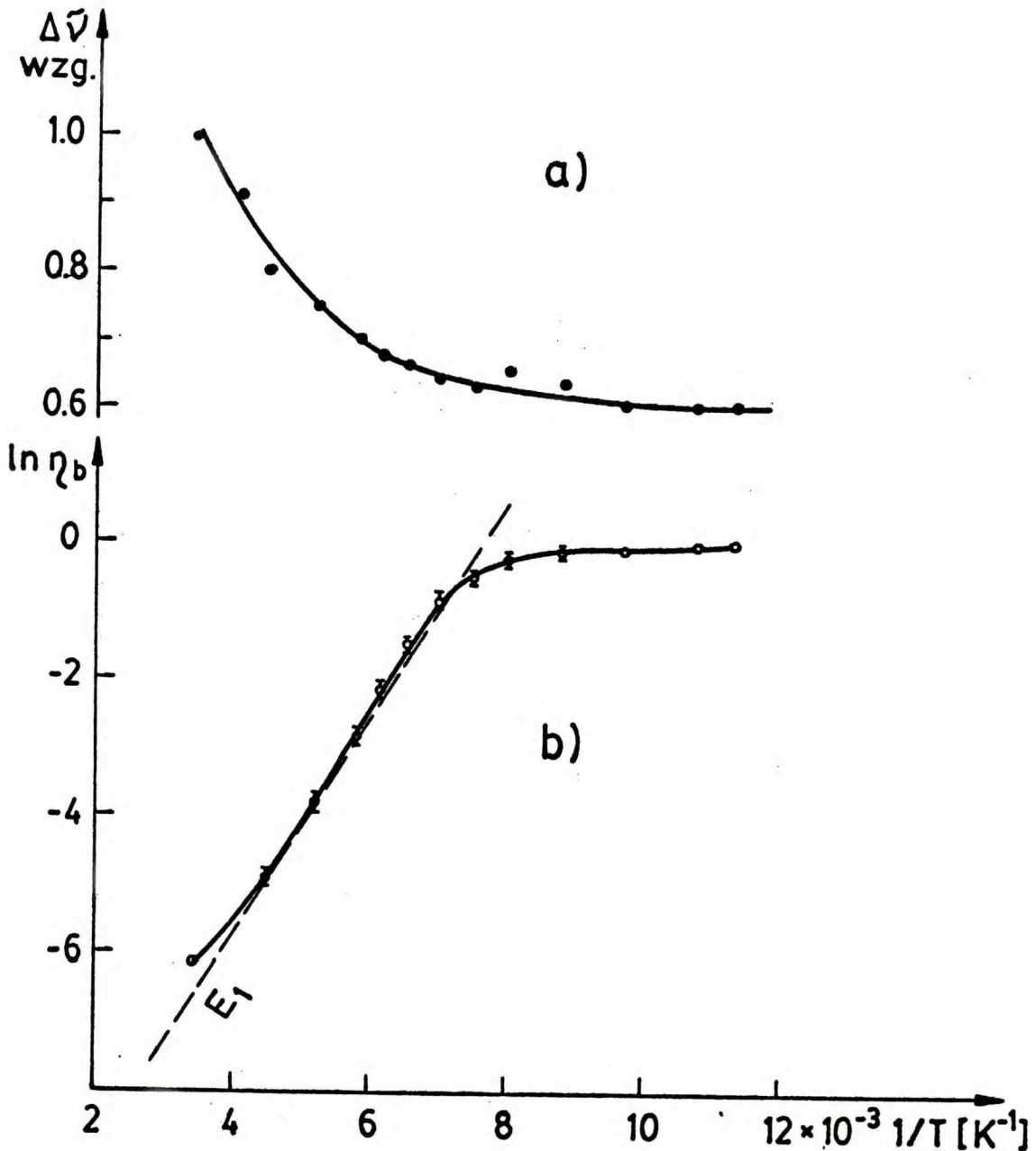
W środowisku polarnym aprotycznym /MTHF, CH_2Cl_2 / lub protycznym /propanol, metanol + H_2O / obserwuje się w fazie ciekłej podwójną fluorescencję A i B, której długofalowe pasmo /A/ zanika w miarę usztywniania się roztworu w niskiej temperaturze. Mając więc na uwadze tę zasadniczą różnicę zachowania się fluorescencji DMABA w zależności od środowiska przeprowadzono dokładne badania wydajności kwantowych i czasów życia obu fluorescencji w CH_2Cl_2 i fluorescencji B w propanolu.

W propanolu i CH_2Cl_2 obserwuje się fluorescencję krótkofalową /B/ z maksimum przy około 26000 cm^{-1} i drugie słabsze pasmo fluorescencji długofalowej /A/ z maksimum przy około 20000 cm^{-1} /rys.16/. Stosunek intensywności obu fluorescencji A i B DMABA w CH_2Cl_2 nie zależy od stężenia w przedziale $5 \times 10^{-5}\text{ M} - 2 \times 10^{-2}\text{ M}$ /29/. Widma wzbudzenia obu fluorescencji A i B w propanolu i CH_2Cl_2 w temperaturze pokojowej dokładnie pokrywają się ze sobą, a w przypadku CH_2Cl_2 także z widmem absorpcji. W propanolu obserwuje się pewne rozbieżności względem widma absorpcji /rys.16/, które zostały już omówione w rozdziale poprzednim.

Wydajności kwantowe fluorescencji

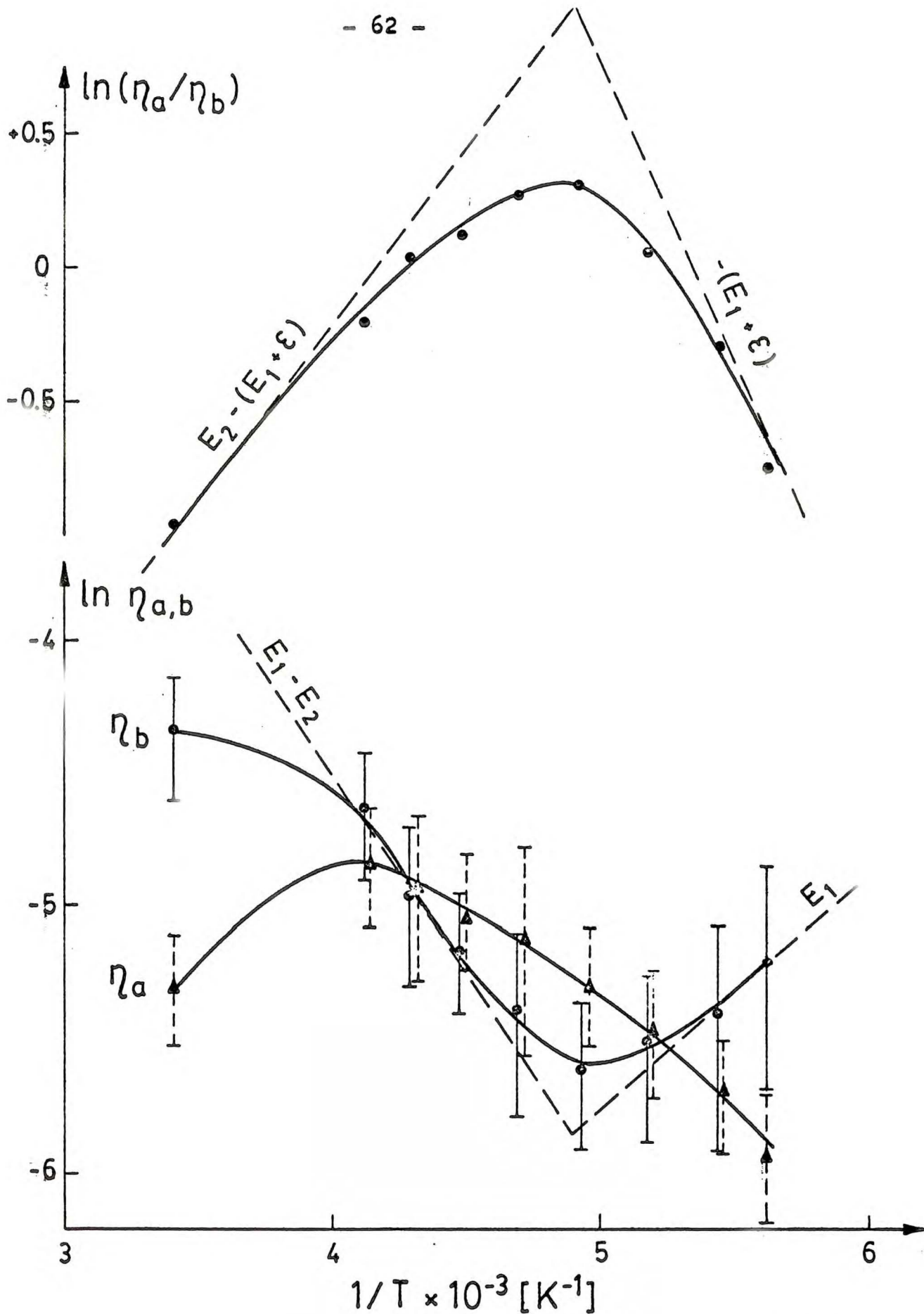
Wydajność kwantowa fluorescencji B / ρ_b / DMABA w propanolu w temperaturze 83 K - 113 K wzrosła około 500-krotnie w stosunku do wartości wydajności kwantowej w temperaturze pokojowej /rys.22/. Nie podano zależności wydajności fluorescencji A od temperatury ponieważ pokrywa się ona częściowo ze znacznie intensywniejszą

fluorescencją formy B i pomiar jej jest obarczony znacznym błędem.



Rys.22. DMABA w propanolu $c = 6 \times 10^{-6} M$ a/ zmiany względnej szerokości połówkowej $\Delta \tilde{\nu}_{wzg} (T^{-1}) = \Delta \tilde{\nu} (T^{-1}) / \Delta \tilde{\nu} (293^{-1})$, b/ zmiany wydajności kwantowej fluorescencji B w funkcji temperatury

Zmiany wydajności kwantowej fluorescencji B DMABA w CH_2Cl_2 w funkcji temperatury mają inny charakter niż w środowisku protycznym. Zależność $\eta_b = f(T^{-1})$ ma minimum dla $T = 203 K$ /rys.23a/

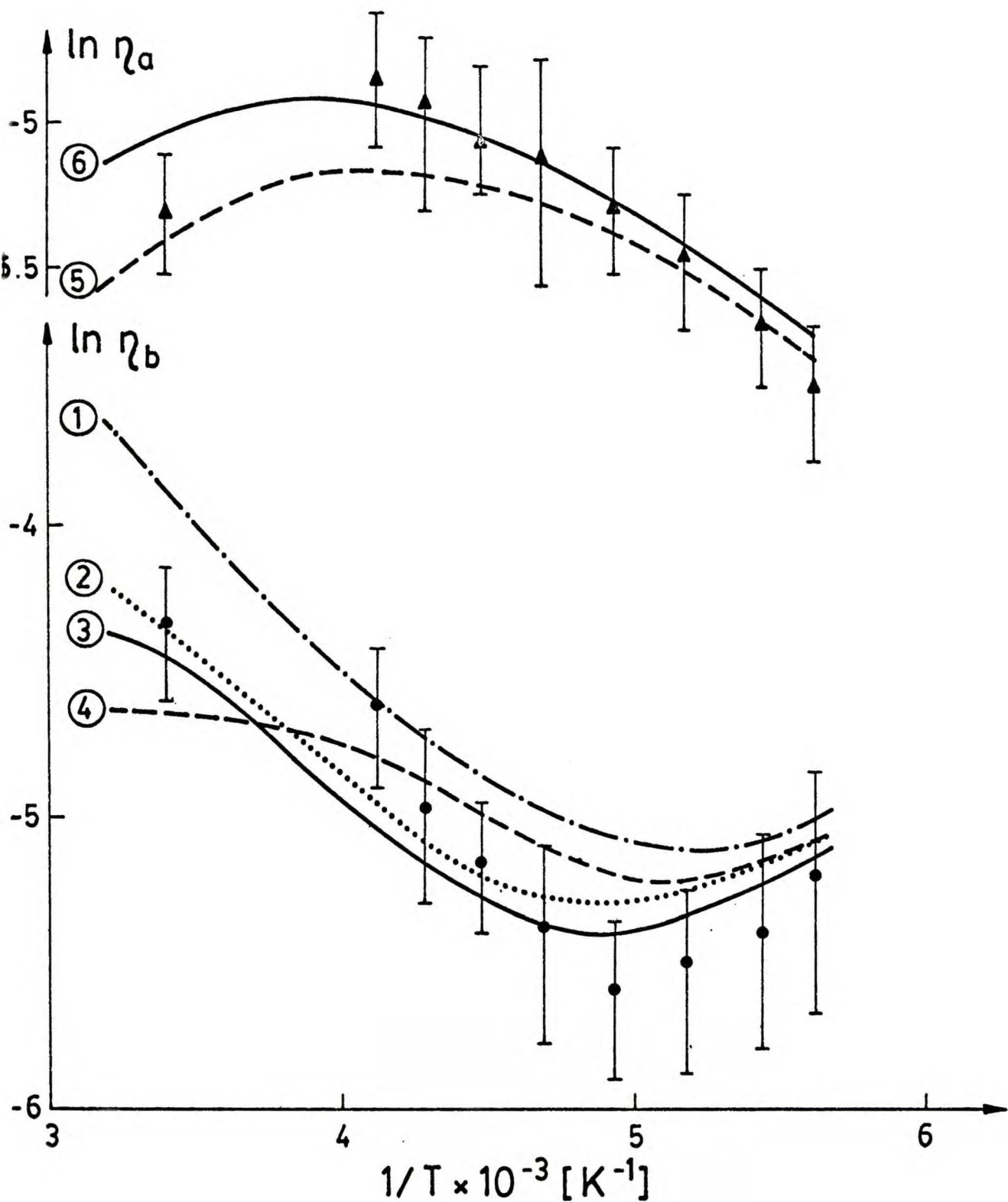


Rys. 23a. DMABA w CH_2Cl_2 $c = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Zmiany wydajności kwantowej fluorescencji $\bullet \eta_b, \blacktriangle \eta_a$ i η_a/η_b w funkcji temperatury

Nr	k_b^0/k_{bf}	k_{bf}	E_1	$-\Delta H$	ξ	$\bar{k}^{\rightarrow\infty}$	\bar{k}^{∞}	k_{af}^{∞}
1	1	5×10^8	600	830	-	$1,2 \times 10^{13}$	$8,5 \times 10^{12}$	-
2	10	5×10^7	600	830	-	1×10^{12}	5×10^{12}	-
3	50	1×10^7	750	1150	-	$5,5 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{14}$	-
4	100	$0,5 \times 10^7$	1050	1650	-	$1,5 \times 10^{12}$	7×10^{16}	-
5	50	1×10^7	750	1150	300	$5,5 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^7$
6	50	1×10^7	750	1150	380	$5,5 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{14}$	3×10^7

$E, \Delta H, \xi$ - /cm⁻¹/

$k_{bf}, \bar{k}^{\rightarrow\infty}, \bar{k}^{\infty}, k_{af}^{\infty}$ - /sek⁻¹/



Rys.23b. Funkcje $-\ln \eta_b = f(T^{-1})$, (1 - 4) i $\ln \eta_a = f(T^{-1})$, (5 - 6) obliczone przy pomocy wzorów 11 i 12.

E/cm^{-1} , k_i /sek^{-1} , $k_{af}^0 = 0$, $k_a^0 = 3 \times 10^8 /sek^{-1}$,

$k_b^0 = 5 \times 10^8 /sek^{-1}$.

Ponadto w środowisku sztywnym obserwuje się znaczny, około 100-krotny, wzrost intensywności w stosunku do intensywności mierzonej w temperaturze pokojowej. Jest to wielkość szacunkowa, ponieważ CH_2Cl_2 nie tworzy w niskich temperaturach szkliwa, a więc nie może być mowy o mierzeniu wydajności kwantowej. Wydajność kwantowa formy a^* wzrasta z temperaturą w obszarze 178 K - 243 K.

Czasy życia fluorescencji

Tabela 4

Czasy życia τ_A i τ_B fluorescencji A i B zmierzone w propanolu i w CH_2Cl_2 w funkcji temperatury

DMABA w propanolu

T /K/	153	133	113	93
τ_B /nsek/	1,1	1,9	$2,2 \pm 0,3$	$3 \pm 0,3$

DMABA w CH_2Cl_2

T /K/	233	203	183	113
τ_B /nsek/	$1,6 \pm 0,3$	x/	$1,3 \pm 0,5$	$2 \pm 0,2$
τ_A /nsek/	$2,3 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,8$	$3 \pm 0,9$	

x/ czasy życia były zbyt krótkie, aby zmierzyć je aparaturą nanosekundową.

4.5.2. Dyskusja wyników

W celu zinterpretowania wyników doświadczalnych wykorzystano model TICT opracowany przez Grabowskiego i współpracowników /5/. Przeanalizujemy następujące relacje opisujące przemianę odwra-

całną:

$$\eta_b = \frac{k_{bf} [k_a^0 + k_{af}^1(T) + \bar{k}(T)]}{[k_a^0 + k_{af}^1(T)] [k_b^0 + \bar{k}(T)] + k_b^0 \bar{k}(T)} \quad /11/$$

$$\eta_a = \frac{\bar{k}(T) [k_{af}^0 + k_{af}^1(T)]}{[k_a^0 + k_{af}^1(T)] [k_b^0 + \bar{k}(T)] + k_b^0 \bar{k}(T)} \quad /12/$$

$$\frac{\eta_a}{\eta_b} = \frac{\bar{k}(T) [k_{af}^0 + k_{af}^1(T)]}{k_{bf} [k_a^0 + k_{af}^1(T) + \bar{k}(T)]} \quad /13/$$

Dokładne omówienie oznaczeń i symboli występujących w powyższych wzorach zostało podane w rozdziale 1.2.5.

Wyniki doświadczalne dla pokrewnych pochodnych dwumetyloani-
liny wskazują /5/, że w szerokim zakresie temperatur, w których
zachodzi przemiana $b^* \longrightarrow a^*$ w rozpuszczalnikach o różnej lep-
kości, spełnione są dodatkowe nierówności $\bar{k}(T) > k_b^0$ i
 $k_a^0 > k_{af}^1(T)$.

Dodatkowo spełniona jest nierówność $k_{af}^1(T) > k_{af}^0$ odzwier-
ciedlająca fakt, że promieniste przejście elektronowe z przenie-
sieniem ładunku dla struktury o wzajemnie prostopadłych płasz-
czyznach donora i akceptora są wzbronione. Obserwowaną emisję ze
stanu TICT należy więc wiązać z drganiami torsyjnymi wokół wiąza-
nia donor-akceptor, co powoduje wzrost nakrywania orbitali obu
fragmentów cząsteczki.

Proces termicznie aktywowanej relaksacji $b^* \longrightarrow$ TICT, w wy-
niku którego następuje populacja stanu TICT, będzie odwracalnym
w danym zakresie temperatur, o ile spełniony będzie warunek
 $\bar{k}(T) > k_a^0$. Wtedy wzory /11/ i /12/ ulegają znacznemu uproszczeniu:

$$\eta_b = \frac{k_{bf}}{k_b^o} \cdot \frac{1}{\frac{k_a^o}{k_b^o} \frac{\bar{k}(T)}{\bar{k}(T)} + 1} \quad \text{jeżeli } \frac{k_a^o}{k_b^o} \frac{\bar{k}(T)}{\bar{k}(T)} \gg 1 \quad \text{to}$$

$$\eta_b = \frac{k_{bf}}{k_b^o} \frac{\bar{k}(T)}{\bar{k}(T)} = \frac{k_{bf}}{k_a^o} \frac{1}{K_{ba}(T)} \quad /11a/$$

$$\eta_a = \frac{1}{1 + \frac{k_b^o}{k_a^o} \frac{\bar{k}(T)}{\bar{k}(T)}} \cdot \frac{k_{af}^1(T)}{k_a^o} \quad \text{jeżeli } \frac{k_b^o}{k_a^o} \frac{\bar{k}(T)}{\bar{k}(T)} \ll 1 \quad \text{to}$$

$$\eta_a = \frac{k_{af}^1(T)}{k_a^o} \quad /12a/$$

Stosując te przybliżenia można wyliczyć z nachylenia krzywych wielkości $E_1 - E_2$ i ξ .

Jeżeli $\bar{k}(T) < k_a^o$ to proces przechodzenia formy $b^* \rightarrow \text{TICT}$ będzie procesem nieodwracalnym i wzory /11/, /12/ i /13/ przyjmą postać:

$$\eta_b = \frac{k_{bf}}{k_b^o + \bar{k}(T)} \quad /11b/$$

$$\eta_a = \frac{1}{1 + \frac{k_b^o}{\bar{k}(T)}} \cdot \frac{k_{af}^1(T)}{k_a^o} \quad \text{jeżeli } \frac{k_b^o}{\bar{k}(T)} < 1 \quad \text{to}$$

$$\eta_a = \frac{k_{af}^1(T)}{k_a^o} \quad /12b/$$

$$\frac{\eta_a}{\eta_b} = \frac{\bar{k}(T) k_{af}^1(T)}{k_{bf} k_a^0} \quad /13b/$$

Stosując to przybliżenie można wyliczyć wielkości E_1 , ϵ , $E_1 - \epsilon$.

W celu wyjaśnienia zależności długości czasów życia obu fluorescencji od temperatury należy przeanalizować wzory:

$$[b^*] = \frac{[b^*]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} \right] \quad /9/$$

$$[a^*] = \frac{\bar{k}(T) [b]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right] \quad /10/$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[k_b^0 + \bar{k}(T) + k_a^0 + k_{af}^1(T) + \bar{k}(T) \pm \sqrt{\left(k_b^0 + \bar{k}(T) - k_a^0 - k_{af}^1(T) - \bar{k}(T) \right)^2 + 4 \bar{k}(T) \bar{k}(T)} \right] \quad /10'/$$

$$\lambda_1 < \lambda_2$$

$$A_1 = \lambda_2 - k_b^0 - \bar{k}(T); \quad A_2 = k_b^0 + \bar{k}(T) - \lambda_1.$$

Dokładne omówienie symboli występujących w powyższych równaniach podano w 1.2.5.

W przypadku procesu nieodwracalnego gdy $k_a^0 > \bar{k}(T)$ i $\bar{k}(T) \rightarrow 0$ $\lambda_1 = k_a^0$, $\lambda_2 = k_b^0 + \bar{k}(T)$, a więc wzory /9/ i /10/ ulegną znacznemu uproszczeniu:

$$[b^*] = [b^*]_0 e^{-(k_b^0 + \bar{k}(T)) t} \quad /9a/$$

$$[a^*] = \frac{\bar{k}(T) [b^*]_0}{\bar{k}(T) + k_b^0 - k_a^0} \left[e^{-k_a^0 t} - e^{-(k_b^0 + \bar{k}(T)) t} \right] \quad /10a/$$

W środowisku sztywnym, w niskiej temperaturze, gdy wszystkie stałe zależne od temperatury są zanedbywalne, wzory /9a/ i /10a/ ulegają radykalnemu uproszczeniu:

$$[b^*] = [b^*]_0 e^{-k_b^0 t} \quad /9b/$$

$$[a^*] = 0 \quad /10b/$$

Mając na uwadze powyżej wyprowadzone zależności interpretowano zmiany wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji DMABA w środowiskach polarnych w funkcji temperatury.

Propanol /środowisko polarne protyczne/

Zmiany wydajności kwantowej fluorescencji B w funkcji temperatury, $T \rightarrow 293 \text{ K}$, /rys.22/ mogą świadczyć o nieodwracalności procesu $b^* \rightarrow \text{TICT}$ w całym zakresie badanych temperatur /wzór 11b/. Zależność czasu życia fluorescencji B sugeruje, że w temperaturach wyższych τ_B jest określony przez odwrotność stałej szybkości $\bar{k}(T)$.

Wyliczona bariera energetyczna aktywacji tego procesu i stałe szybkości zostały zebrane w tabeli 6.

CH₂Cl₂ /środkowisko polarne aprotyczne/

Określenie parametrów termodynamicznych i stałych szybkości procesu $b^* \longrightarrow$ TICT stwarzało w tym przypadku znacznie więcej trudności. Mając zmierzony czas życia τ_A fluorescencji A /tabela 4/ w temperaturze 183 K wyliczono k_a^0 /równanie 10a/. Znajomość czasów życia fluorescencji B w temperaturze 113 K /śnieg/ i 183 K oraz wydajności kwantowej w tej temperaturze / $\eta_b = 0,0045$ / umożliwia wyliczenie stałych szybkości k_b^0 i k_{bf} . Ponieważ $k_b^0/k_{bf} = 140$ więc obliczono wartości E_1 z nachylenia funkcji $\ln(1/\eta_b - k_b^0/k_{bf}) = f(T^{-1})$ /relacja 11b/ dla obszaru nieodwrotnego procesu / $b^* \longrightarrow$ TICT/. Określona w ten sposób wartość $E_1 = 1650 \text{ cm}^{-1}$, użyta do dalszych obliczeń prowadzi jednak do wyników zupełnie nieprawdopodobnych / $-\Delta H \approx 5800 \text{ cm}^{-1}$ /, co sugeruje, że czasy życia i wydajności kwantowe fluorescencji B zmierzone w temperaturze 183 K nie mogą być wystarczająco dokładnie opisane wzorami 9a i 11b. W celu wyliczenia stałych termodynamicznych i kinetycznych rozpatrywanego procesu posłużono się następującą metodą - przeprowadzono, posługując się wzorem 11, obliczenia $\eta_b(T^{-1})$ dla czterech arbitralnie wybranych wielkości k_b^0/k_{bf} /zaniedbano tylko $k_{af}^1(T)$ jako wartość małą w całym zakresie temperatur/. Obliczone w ten sposób krzywe $\ln \eta_b = f(T^{-1})$ pokazano na rysunku 23b. Najlepszą zgodność z wynikami eksperymentalnymi otrzymano dla stosunku $k_b^0/k_{bf} = 10$ i 50. Krzywa $\ln(\eta_a) = f(T^{-1})$ została obliczona ze wzoru 12 dla dwóch wartości energii aktywacji /rys.23b/. Otrzymano zadawalającą zgodność z danymi doświadczalnymi. Wielkości liczbowe uzyskane tą metodą należy traktować z pewną ostrożnością, ponieważ może to być metoda niejednoznaczna.

Podstawiając stałe szybkości do wzoru /10'/ można wyliczyć czasy życia obu form. Obliczenia przeprowadzono dla $k_b^0/k_{bf} = 10$ i 50 oraz porównano z czasami zmierzonymi doświadczalnie /Tabela 5/. Lepszą zgodność uzyskano dla $k_b^0/k_{bf} = 50$.

Tabela 5

Czasy życia fluorescencji A i B /nsek/ porównane z wyliczonymi czasami życia /nsek/. A_1 i A_2 czynniki przedeksponencjalne /10'/

T/K/	Czasy życia /obserwowane/		$k_b^0/k_{bf} = 50$			$k_b^0/k_{bf} = 10$		
	τ_A	τ_B	λ_1^{-1}	λ_2^{-1}	A_2/A_1	λ_1^{-1}	λ_2^{-1}	A_2/A_1
233	$2.3 \pm .1$	$1,6 \pm .3$	3	.15	5	3,1	.04	39
203	$3,6 \pm .8$	-	3,2	.3	18	3,3	.06	79
183	$3 \pm .9$	$1,3 \pm .5$	3,3	.5	48	3,6	.1	183

Wyliczone czasy życia fluorescencji A / λ_1^{-1} / nieznacznie tylko odbiegają od wartości doświadczalnych, natomiast w przypadku fluorescencji B uzyskano znacznie gorszą zgodność. W obszarze temperaturowym, w którym proces $b^* \longrightarrow$ TICT jest nieodwracalny, zachodzi nierówność $A_2 \gg A_1$ /183 K/, a więc obserwuje się składową krótkożyciową /wzór 9/. Różnice między mierzonymi i obliczonymi wielkościami czasów życia można wytłumaczyć: granicą rozdzielczości czasowej taumetru nanosekundowego i dużą wrażliwością λ_2^{-1} na wybór stałych szybkości /tabela 5/.

Dla obszaru odwracalnego /233 K/ A_1 i A_2 są wielkościami porównywalnymi, natomiast $\lambda_1^{-1} \gg \lambda_2^{-1}$, a więc powinno się obserwować tylko składową długożyciową, czyli $\tau_A \approx \tau_B$. Występujące różnice można tłumaczyć nieuwzględnianiem czasów narastania fluorescencji A i istnieniem krótkożyciowej składowej fluorescencji B.

W temperaturze osiągnięcia równowagi /203 K/ czas życia fluorescencji A jest trudny do zmierzenia, ponieważ wielkość λ_2^{-1} jest mała, a jednocześnie $A_2 > A_1$.

W tabeli 6 zebrano obliczone stałe termodynamiczne i kinetyczne procesu $b^* \rightleftharpoons$ TICT dla DMABA i porównano z dostępnymi danymi literaturowymi. Proces $b^* \rightleftharpoons$ TICT jest nieodwracalny dla molekuł badanych w propanolu w temperaturze niższej od 293 K, co może świadczyć o silnej stabilizacji stanu TICT w tym ośrodku. Z tego, że dla wszystkich cząsteczek badanych w propanolu energia aktywacji $/E_1/$ jest w przybliżeniu jednakowa może wynikać, że przemiana wewnątrzcząsteczkowa jest w dużej mierze kontrolowana przez lepkość rozpuszczalnika. Wielkość bariery lepkościowej wyliczonej dla propanolu z relacji Arreniusa w przedziale temperatur 160 K - 293 K wynosi około 1500 cm^{-1} /43/, jest więc niewiele większe od wyliczonych wielkości E_1 .

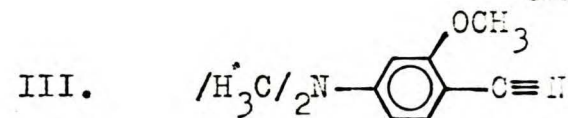
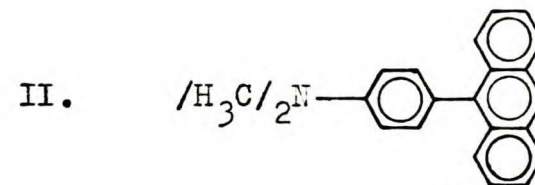
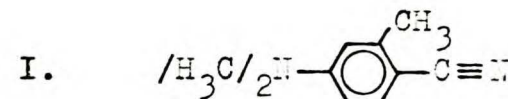
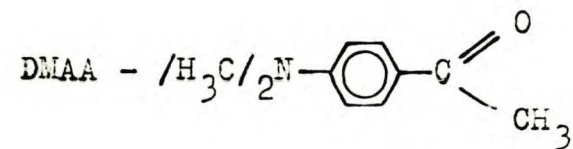
W przypadku rozpuszczalnika polarnego aprotycznego CH_2Cl_2 wartości barier aktywacji E_1 różnią się znacznie i trudno podać prawidłowości obowiązujące dla całej klasy związków. Wielkość bariery E_1 wyliczona z zależności $\ln \eta = f(T^{-1})$ może być sumą bariery lepkościowej rozpuszczalnika i bariery związanej z samym kształtem krzywej energii potencjalnej stanu wzbudzonego $U'(\alpha)$ ($U'(\alpha)$ uwzględnia stabilizujący wpływ polarnego ośrodka). W przypadku niewystępowania maksimów funkcji $U'(\alpha)$ dla $0 < \alpha < \pi/2$ wielkość E_1 może zależeć od gradientu funkcji $U'(\alpha)$.

Tabela 6

Stałe kinetyczne i termodynamiczne procesu $b^* \rightleftharpoons \text{TICT}$. Energie podano w cm^{-1} , stałe szybkości w s^{-1} wydajności kwantowe zmierzono dla $T = 293 \text{ K}$. T_1 / K - temperatura równowagi procesu $b^* \rightleftharpoons \text{TICT}$

	DMABA		DMAA /41/	I /1/				II /42/
	Propanol	CH_2Cl_2	Propanol	Propanol	CH_2Cl_2	CH_3OH	CH_3CN	Butanol
E_1	1190 ± 70	750	670 - 1500	1000 ± 40	190	470 ± 30	0	1050 - -1400
k_{bf}	$/3,1 \pm 0,5 / \times 10^8$	1×10^7	$1,8 \times 10^8$	-	-	$6,5 \times 10^6$	$\sim 5 \times 10^7$	-
k_{bn}	2×10^7	$/5 \pm 1 / \times 10^8$	$2,7 \times 10^8$	-	-	-	-	-
$k \rightarrow \infty$	$/9 \pm 0,5 / \times 10^{13}$	$5,5 \times 10^{11}$	$\sim 10^{14}$	-	-	$1,6 \times 10^{11}$	$9,2 \times 10^{10}$	$10^{11} - 10^{13}$
T_1	> 293	203	293	≥ 293	258	> 293	> 293	> 293
$-\Delta H$	-	1150	-	-	2250	-	-	-
ϵ	-	300-380	-	-	~ 200	200 ± 35	185	-
$k \leftarrow \infty$	-	$1,2 \times 10^{14}$	-	-	-	-	-	-
k_{af}	-	$/1,5-3 / \times 10^7$	-	-	$0,03 k_a^0$	$2,6 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	-
k_{af}^0	-	-	-	-	$< 0,003 k_a^0$	$\leq 5 \times 10^6$	$\leq 5 \times 10^6$	-
k_a^0	-	$/3 \pm 1 / \times 10^8$	-	-	$1 \times 10^{-6} k \leftarrow \infty$	$1,2 \times 10^9$	$2,3 \times 10^8$	-
η_b	$\sim 1,8 \times 10^{-3}$	$/1,3 \pm 0,3 / \times 10^{-2}$	-	-	0,0035	$4,3 \times 10^{-4}$	$\sim 5 \times 10^{-4}$	-
η_a	$\sim 0,3 \times 10^{-3}$	$/0,5 \pm 0,1 / \times 10^{-2}$	-	-	0,013	0,0077	0,026	-

	III /1/			
	Propanol	CH ₂ Cl ₂	MTHF	CH ₃ CN
E ₁	1210 [±] 40	700	715 [±] 30	0
k _{bf}	3x10 ⁻⁶ \overleftarrow{k}^∞	-	8x10 ⁻⁶ \overleftarrow{k}^∞	5x10 ⁻³ \overleftarrow{k}^∞
k _{bn}	-	-	-	-
\overleftarrow{k}^∞	-	-	-	-
T ₁	~ 273	204	198	> 293
-ΔH	-	~ 1240	1275	-
ε	-	185 [±] 30	180 [±] 35	250
\overleftarrow{k}^∞	-	-	-	-
k _{af} ^{1∞}	-	-	0,06k _a ⁰	0,12 k _a ⁰
k _{af} ⁰	0,02 k _a ⁰	-	≤ 0,006 k _a ⁰	-
k _a ⁰	-	8x10 ⁻⁷ \overleftarrow{k}^∞	5x10 ⁻⁷ \overleftarrow{k}^∞	-
η _b	0,004	-	0,025	0,0053
η _a	0,025	-	0,024	0,036



DMABA w CH₂Cl₂ - stałe dla których nie podano wielkości błędu, były określone na podstawie najlepszego dopasowania obliczonej krzywej $\ln \eta = f(T^{-1})$ względem krzywej doświadczalnej /rys.23b/.

4.5.3. Obliczenia kwantowo-chemiczne

Wyniki badań eksperymentalnych w rozpuszczalnikach polarnych w większości zostały zinterpretowane w oparciu o model stanu TICT. Model ten postuluje istnienie niskoenergetycznego silnie polarnego stanu a^* o prostopadłych płaszczyznach donora i akceptora osiąganego w wyniku relaksacji pierwotnie wzbudzonego stanu formy płaskiej.

W celu wyjaśnienia natury stanów wzbudzonych wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne ich energii oraz momentów dipolowych płaskiej formy DMABA i dwóch skrajnych konformerów mających skręconą o 90° grupę dwumetyloaminową lub aldehydową względem pierścienia benzenowego. Obliczenia przeprowadzono metodą INDO/s, wykorzystując program opracowany przez mgr Jacka Koputa.

Przyjęto długości wiązań:

dla pierścienia benzenowego /C - C/ - $1,4 \text{ \AA}$, /C - H/ - $0,86 \text{ \AA}$
dla grupy dwumetyloaminowej /C - N/ - $1,36 \text{ \AA}$, /C - C/ - $1,45 \text{ \AA}$,
/C - H/ - $0,95 \text{ \AA}$
dla grupy aldehydowej /C - C/ - $1,49 \text{ \AA}$, /C = O/ - $1,26 \text{ \AA}$,
/C - H/ - $1,12 \text{ \AA}$.

Założono równość wszystkich kątów - 120° .

Wyniki obliczeń, tzn. energie stanów singletowych, momenty dipolowe i siłę oscylatorów przejść $S_i \leftarrow S_0$ dla trzech rozważanych konformerów zebrano w tabeli 7.

W tabeli 8 zebrano wyniki obliczeń przeprowadzonych metodami CNDO/s-CI /45/ i INDO/s dla stanu podstawowego i kilku najniższych wzbudzonych stanów formy płaskiej i porównano je z dostępnymi danymi doświadczalnymi.

Tabela 7

Energie stanów singletowych /E/, momenty dipolowe / μ /, siły oscylatorów przejść /f/ $S_i \leftarrow S_0$
DMABA obliczone metodą INDO/s. α - kąt obrotu grupy dwumetyloaminowej, β - kąt skręcenia grupy
aldehdowej.

No	Skręcona grupa N/CH ₃ / ₂ $\alpha=90^\circ, \beta=0^\circ$				molekuła płaska $\alpha=0^\circ, \beta=0^\circ$				skręcona grupa CHO $\alpha=0^\circ, \beta=90^\circ$			
	Sym.	E /cm ⁻¹ /	μ /D/	f	Sym.	E/cm ⁻¹ /	μ /D/	f	Sym.	E/cm ⁻¹ /	μ /D/	f
S ₀	-	-	5,0	-	-	-	5,9	-	-	-	5,2	-
1	A''	25500	1,9	9x10 ⁻⁵	A''	25700	2,9	1x10 ⁻⁴	A''	27400	4,1	2x10 ⁻⁵
2	A''	33200	15,2	0	A'	34100	7,5	0,019	A''	33600	7	0,055
3	A'	36000	5,6	8x10 ⁻⁴	A'	36200	13,7	0,64	A'	40100	8,9	0,42
4	A''	40400	16,4	1,5x10 ⁻³	A'	46600	13,1	0,33	A''	40400	19,9	1,4x10 ⁻⁵
5	A'	41600	10,6	0,48	A'	47600	13,2	0,1	A'	48700	6,5	0,003
6	A'	48500	9,6	0,53	A''	49800	5,9	3x10 ⁻³	A''	50100	9,5	0,47
7	A'	51400	7,3	0,47	A'	51900	7	0,7	A'	50900	10,7	0,02
8	A''	52800	23,3	0	A''	53100	9,7	1x10 ⁻⁵	A'	51100	15,9	0,1
9	A'	52900	10,6	0,02	A''	53600	8,4	9x10 ⁻⁶	A'	51700	8,1	0,36
10	A''	53800	7,2	7x10 ⁻⁴	A''	54400	5,0	1,7x10 ⁻⁴	A'	52400	5,9	0,09
11	A''	54200	9,7	6x10 ⁻⁴	A'	56200	14,8	0,04	A''	53600	8,4	0,01
12	A'	55500	4,9	0,49	A'	57700	10,9	0,12	A'	55000	8,7	0,21

Tabela 8

Energie stanów singletowych /E/, momenty dipolowe / μ /, siły oscylatorów przejść /f/ $S_i \leftarrow S_0$ formy płaskiej DMABA obliczone metodą CNDO/s-CI i INDO/s porównane z dostępnymi danymi doświadczalnymi / ϵ - współczynnik absorpcji/

CNDO/s-IC /45/				INDO/s				Dane doświadczalne				
Typ	E /cm ⁻¹ /	μ /D/	f	Sym.	E /cm ⁻¹ /	μ /D/	f	Typ	E /cm ⁻¹ /	μ /D/	ϵ	f _{doś.}
S ₀	-	3,9	-	S ₀	-	5,9	-	S ₀	-	5,6 ^a	-	-
¹ ($n\pi^*$)	-	-	-	A''	25700	2,9	1x10 ⁻⁴	¹ ($n\pi^*$)	28100/h/	-	~10 ²	-
¹ L _b	34700	7,4	0,008	¹ L _b /A'/	34100	7,5	0,019	¹ ($\pi\pi^*$)/L _a /	30300/c/	14,1 ^b	3,5x10 ⁴	0,53
¹ L _a	38500	10,3	0,29	¹ L _a /A'/	36200	13,7	0,64	¹ ($\pi\pi^*$)/L _b /	32500/p/	-	~0,1 /L _a /	-
				A'	46600	13,1	0,33		41700/c/	-	8,5x10 ³	0,16
				A'	47600	13,2	0,1		42800/c/	-	9,2x10 ³	

f_{dośw.} = 4,319x10⁻⁹ / $\epsilon_{\max} \Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ /; ϵ_{\max} - współczynnik absorpcji w maksimum pasma; $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ - szerokość połówkowa

c - cykloheksan, DMS VV ATLAS Vol III Butterworths. Verlag Chemie 1967; h - heksan; p - propanol

a - /30/; b - /48/.

Energia stanu ${}^1(n\pi^*)$ wyliczona metodą INDO/s jest niższa o 2400 cm^{-1} w stosunku do wartości eksperymentalnej. Siła oscylatora przejścia ${}^1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ jest niemożliwa do doświadczalnego oszacowania ze względu na nakrywanie się pasm odpowiadających przejściom ${}^1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ i ${}^1(n\pi^*) \leftarrow S_0$ w widmie absorpcji.

Energię stanu ${}^1(\pi\pi^*) L_b$ określono z widma wzbudzenia fluorescencji B w propanolu /rys.14/, gdzie pasma związane z różnymi przejściami ${}^1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$, tzn. ${}^1L_a \leftarrow S_0$ i ${}^1L_b \leftarrow S_0$ są odseparowane znacznie lepiej niż w środowisku niepolarnym. Energie stanu ${}^1(\pi\pi^*) L_b$ liczone obydwoma metodami półempirycznymi: CNDO/s i INDO/s różnią się między sobą nieznacznie, są natomiast o 1500 cm^{-1} wyższe od wartości doświadczalnej. Różnicę tę można tłumaczyć stabilizacją stanu 1L_b w ośrodku polarnym i protycznym, czego nie uwzględniają użyte metody obliczeniowe.

Energie stanu 1L_a liczone metodami INDO/s i CNDO/s-CI różnią się o 2300 cm^{-1} . Bliższa wartości doświadczalnej energia obliczona metodą INDO/s jest jednak większa o około 6000 cm^{-1} od wartości eksperymentalnej wyznaczonej z maksimum widma absorpcji DMABA w cykloheksanie. Energie wyższych stanów elektronowych ${}^1(\pi\pi^*)$, mających zgodnie z obliczeniami duży moment dipolowy, różnią się także od wartości doświadczalnych o około 6000 cm^{-1} /tabela 8/.

Tak duża różnica wartości energii $\Delta E = E({}^1L_a, \text{obl.}) - E({}^1L_a, \text{dośw.})$, może świadczyć o tym, że założona geometria DMABA w stanie podstawowym jest różna od rzeczywistej struktury cząsteczki. Energia przejścia ${}^1L_a \leftarrow S_0$ silnie zależy od kąta skręcenia grupy aldehydowej lub dwumetyloaminowej /rys.24/.

Z prac C.Dubroca /17/ /rys.2/ wiadomo, że grupa $N/CH_3/2$ dwu-

metyloaniliny w stanie podstawowym ma hybrydyzację pośrednią pomiędzy sp^3 i sp^2 . Można stąd przypuszczać, że właściwy wybór geometrii /szczególnie kątów określających położenie podstawników względem pierścienia benzenowego/ może wpłynąć na istotne polepszenie zgodności obliczonych energii stanów wzbudzonych z danymi doświadczalnymi.

Przeprowadzone obliczenia energii stanów formy płaskiej i skręconych konformerów mają charakter jakościowy i przede wszystkim określają kierunki zmian położzeń energetycznych tych stanów oraz ich momentów dipolowych i siły oscylatorów przejść.

W celu skorelowania wyników eksperymentalnych w rozpuszczalnikach polarnych z obliczeniami teoretycznymi i sprawdzenia stosowalności modelu stanu TICT w przypadku DMABA należało uwzględnić wpływ stabilizującego oddziaływania środowiska na energię stanów wzbudzonych formy płaskiej i konformerów mających skręconą o 90° grupę aminową lub aldehydową.

Energia stabilizacji była szacowana w oparciu o model Onsagera. W modelu tym badana cząsteczka jest traktowana jako stały dipol o momencie elektrycznym μ umieszczonym w centrum sferycznej wnęki o promieniu a_0 utworzonej w jednorodnym ośrodku o stałej dielektrycznej ϵ' i współczynniku załamania światła n . Rozpuszczalnik działa na molekułę jak pewne wypadkowe pole elektryczne powstające w wyniku polaryzacji dielektrycznego kontinuum przez dipol molekuly badanej.

Model ten nie obejmuje rozpuszczalników polarnych protycznych, w których występuje silne oddziaływanie specyficzne wywołane powstaniem wiązania wodorowego /46/. Tak więc w dalszych rozważaniach ograniczono się do porównania zmian układu termów

DMABA związanych ze stabilizującym oddziaływaniem środowiska polarnego, aprotycznego z danymi doświadczalnymi uzyskanymi dla tej cząsteczki w CH_2Cl_2 .

Wartości energii stabilizacji stanów cząsteczki DMABA obliczono posługując się wzorem /47/

$$E_{\text{solv}} = - \left(\mu^{\text{eq}} \right)^2 \frac{f_{\epsilon'}}{a_0^3} \quad /17/$$

gdzie

μ^{eq} - moment dipolowy w równowagowym stanie wzbudzonym

$f_{\epsilon'} = \frac{\epsilon' - 1}{2\epsilon' + 1}$; ϵ' - stała dielektryczna ośrodka

a_0 - promień wnęki Onsagera; a_0 - szacowano z wymiarów geometrycznych cząsteczki.

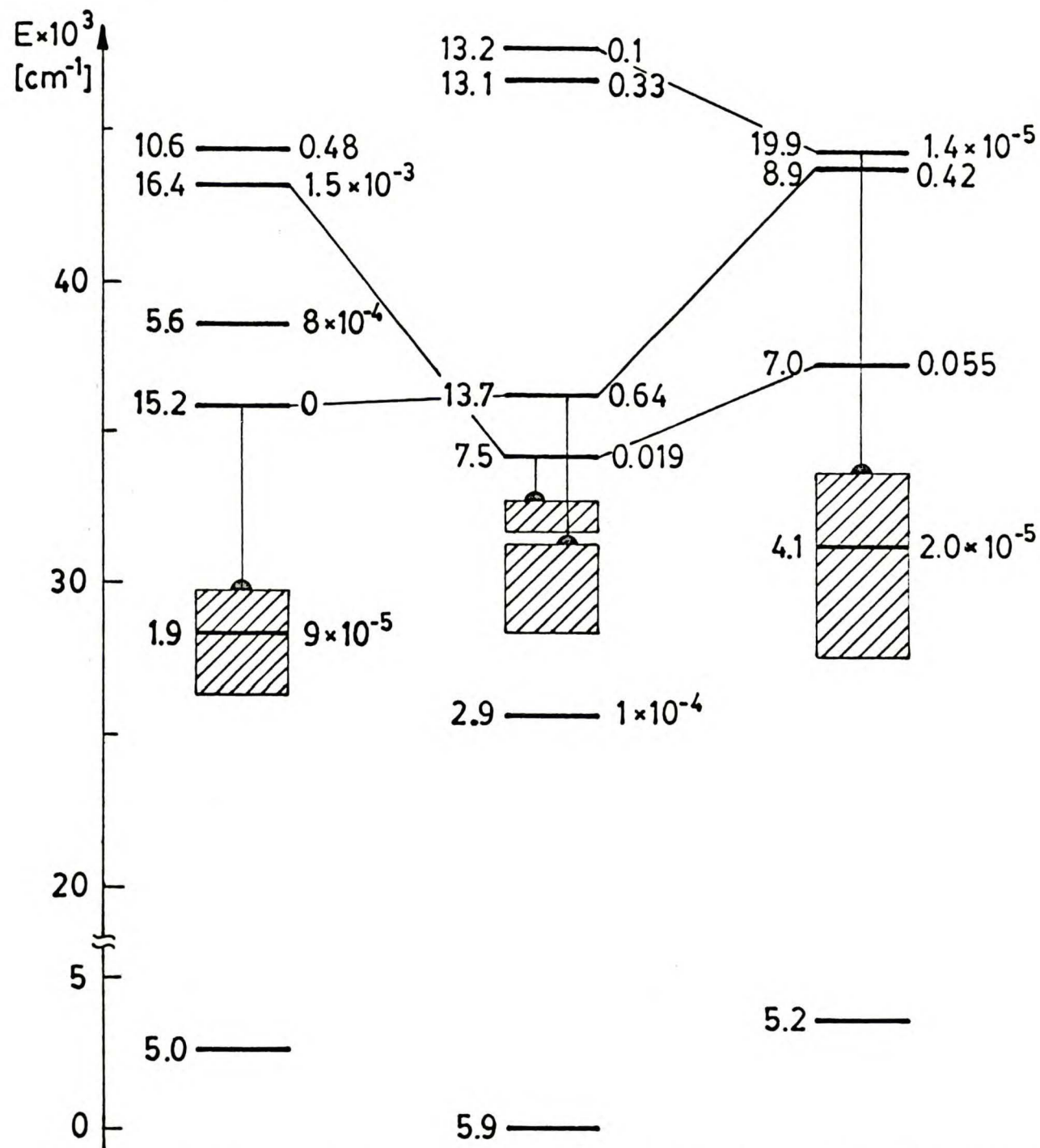
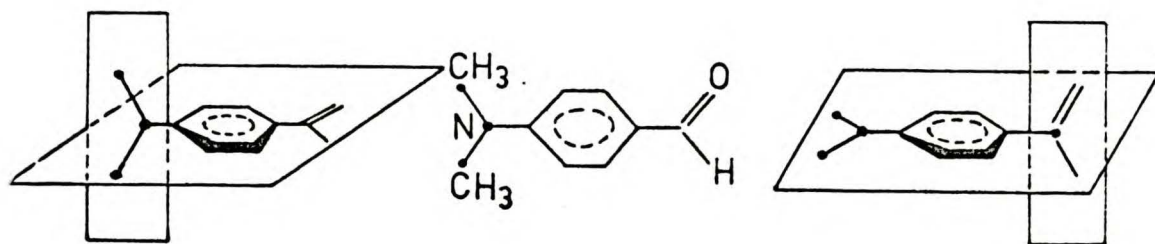
Promień wnęki Onsagera, występujące we wzorze /17/, w trzeciej potęgze, ma zasadniczy wpływ na wielkość ΔE_{solv} . Szacowane z wymiarów geometrycznych konformerów wartości a_0 zawierają się w granicach 3,7 Å - 4,3 Å; $a_0 = 3,7$ Å stosowano dla formy płaskiej w pracy /48/.

Program INDO/s liczy energie przejść, a więc w celu otrzymania prawidłowej pełnej energii konformerów w stanie wzbudzonym należy uwzględnić wielkość bariery energetycznej stanu podstawowego konformeru o skręconej grupie aldehydowej i dwumetyloaminowej. Bariery rotacji grup CHO i $\text{N}/\text{CH}_3/2$ zostały wyliczone z pomiarów NMR /49/; przyjęto że ich maksima przypadają dla kątów skręcenia równych 90° /dla grupy $\text{N}/\text{CH}_3/2$ założenie to jest zgodne z wynikami obliczeń numerycznych /1,50/, dla grupy CHO nie znaleziono informacji literaturowych/.

$\alpha = 90^\circ; \beta = 0$

$\alpha = 0; \beta = 0$

$\alpha = 0; \beta = 90^\circ$



Rys.24. Poziomy elektronowe formy płaskiej DMABA i dwóch konformacji obliczone metodą INDO/s, z prawej strony oznaczono momenty dipolowe, z lewej siły oscylatorów przejść. Obszar zakreskowany wskazuje wielkość stabilizacji poszczególnych poziomów liczone dla $a_0 = 3,7 \text{ \AA}$ i $a_0 = 4,3 \text{ \AA}$.

W wyniku emisji z polarnego równowagowego stanu wzbudzonego w przypadku DMABA osiągnany jest stan Francka-Condona o znacznie mniejszym momencie dipolowym od momentu dipolowego stanów TICT i ${}^1(\pi\pi^*)L_a$. Tak więc korelując wyniki doświadczalne /maksima fluorescencji/ z obliczonymi energiami przejść, należy uwzględnić energie destabilizacji stanu podstawowego /47/ opisaną wzorem:

$$\Delta E_{des} = \frac{(\mu_{eq})^2}{a_0^3} \frac{\epsilon' - 1}{2\epsilon' + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad /18/$$

n - współczynnik załamania światła

Wszystkie pozostałe oznaczenia identyczne jak we wzorze 17.

Po uwzględnieniu opisanych powyżej poprawek uzyskano zgodną z eksperymentem kolejność poziomów ${}^1(\pi\pi^*)L_b$ i ${}^1(\pi\pi^*)L_a$ /rys.24/ a także zadawalającą zgodność energii stanów 1L_a i TICT z danymi doświadczalnymi.

Stan	Energie przejść DMABA /cm ⁻¹ /		
	Obliczone a ₀ = 3,7 Å - 4,3 Å	Wyznaczone doświadczalnie CH ₂ Cl ₂	
${}^1(\pi\pi^*) /L_a/$ płaska	27100 - 28800	26000	Wyznaczono z max. fluo.B T=293 K
TICT	22100 - 23900	20000	Wyznaczono z max. fluo.A T=293 K

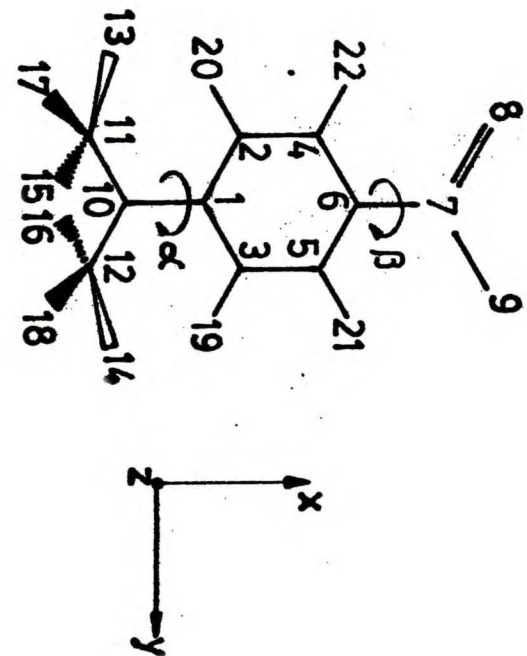
Rozkład gęstości ładunku elektronowego na atomach przedstawiono na rysunku 25 dla czterech stanów S₀, ${}^1(n\pi^*)$, ${}^1(\pi\pi^*)L_a$ i ${}^1(\pi\pi^*)L_b$ każdej z trzech rozważanych konformacji. Strzałki wskazują kierunek przemieszczania elektronów w stanach wzbudzo-

Tabela 9

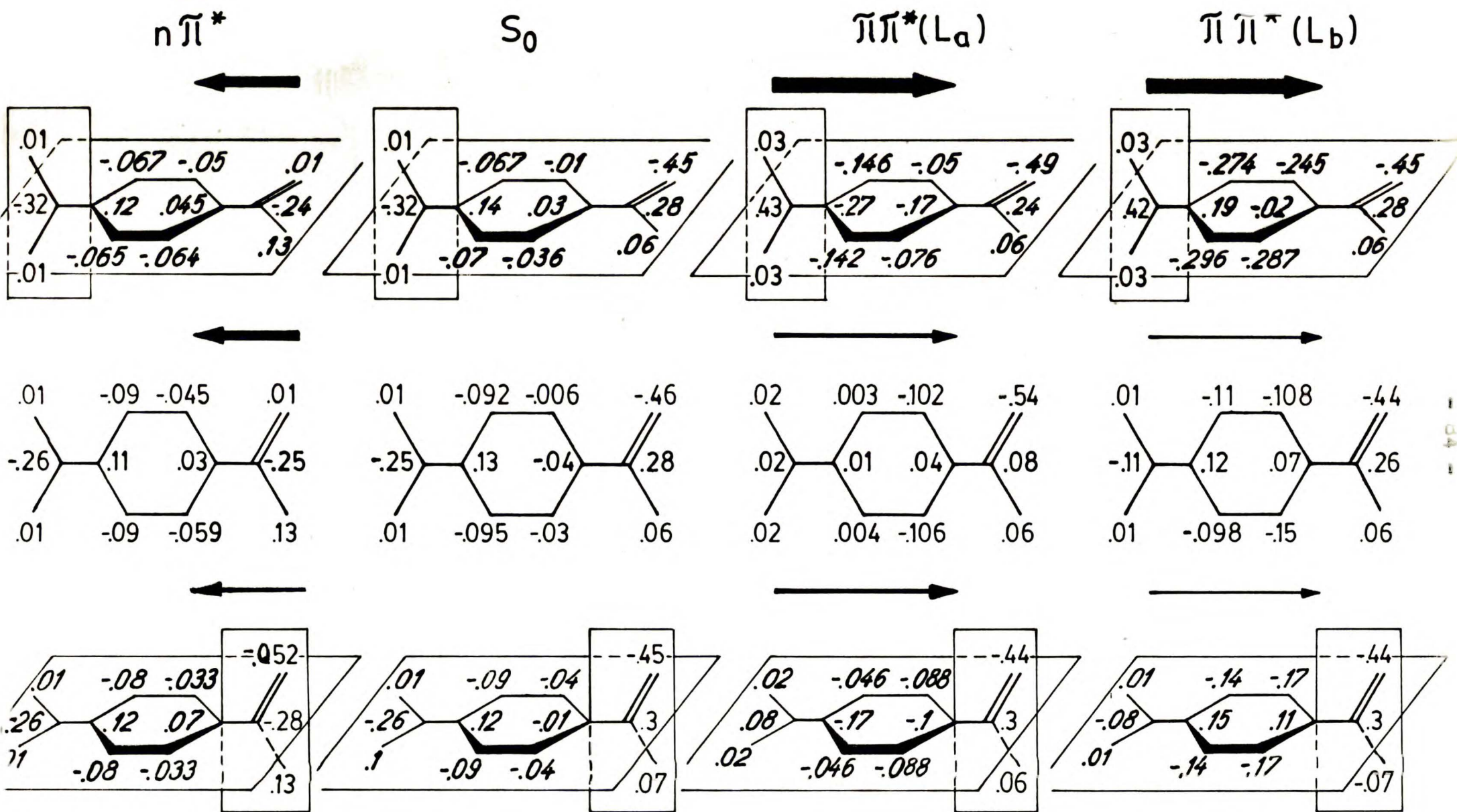
Rozkład gęstości ładunku stanów S_0 , ${}^1(n\pi^*)$, ${}^1(\pi\pi^*)_{L_a}$, ${}^1(\pi\pi^*)_{L_b}$ formy płaskiej DMABA i dwóch skrajnych konformerów /rys.25/. Dla konformeru o skręconej grupie aldehydowej podano dodatkowo rozkład gęstości ładunku czwartego z kolei stanu wzbudzonego /Tabela 7/. Numery w nawiasach oznaczają kolejność stanów jak w tabeli 7.

$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 0^\circ$					$\alpha = 0^\circ \quad \beta = 0^\circ$			
Nr	S_0	${}^1(n\pi^*)$ /1/	${}^1(\pi\pi^*)_{L_a}$ /2/	${}^1(\pi\pi^*)_{L_b}$ /4/	S_0	${}^1(n\pi^*)$ /1/	${}^1(\pi\pi^*)_{L_b}$ /2/	${}^1(\pi\pi^*)_{L_a}$ /3/
1C	0,1438	0,1156	-0,2739	0,1875	0,1332	0,1088	0,1224	0,0111
2C	-0,0674	-0,0666	-0,1459	-0,2739	-0,0912	-0,0916	-0,1096	0,0033
3C	-0,0702	-0,0653	-0,1422	-0,2961	-0,0946	-0,0900	-0,0981	-0,0036
4C	-0,0103	-0,0499	-0,0498	-0,2450	-0,0061	-0,0449	-0,1083	-0,1017
5C	-0,0362	-0,0644	-0,0762	-0,2871	-0,0320	-0,0595	-0,1530	-0,1063
6C	-0,0260	0,0447	-0,1646	-0,0218	-0,0397	0,0309	0,0654	0,0435
7C	0,2779	-0,2388	0,2367	0,2779	0,2756	-0,2457	0,2533	0,0757
8C	-0,4500	0,0103	-0,4919	-0,4496	-0,4563	0,0092	-0,4382	-0,5410
9H	0,0590	0,1324	0,0591	0,0591	0,0572	0,1304	0,0572	0,0571
10H	-0,3249	-0,3249	0,4335	0,4203	-0,2509	-0,2568	-0,1117	0,0187
11C	0,0144	0,0140	0,0309	0,0344	0,0119	0,0119	0,0130	0,0166
12C	0,0144	0,0140	0,0309	0,0344	0,0118	0,0120	0,0129	0,0164
13H	0,0372	0,0371	0,0351	0,0372	0,0356	0,0356	0,0356	0,0356
14H	0,0372	0,0371	0,0351	0,0372	0,0359	0,0361	0,0359	0,0359
15H	0,0387	0,0388	0,0567	0,0559	0,0421	0,0421	0,0441	0,0475
16H	0,0387	0,0388	0,0567	0,0559	0,0415	0,0414	0,0434	0,0467
17H	0,0380	0,0380	0,0559	0,0551	0,0421	0,0421	0,0441	0,0474
18H	0,0380	0,0380	0,0559	0,0551	0,0415	0,0414	0,0434	0,0467
19H	0,0585	0,0605	-0,0604	0,0613	0,0566	0,0587	0,0566	0,0566
20H	0,0603	0,0612	0,0621	0,0632	0,0583	0,0592	0,0583	0,0583
21H	0,0580	0,0580	0,0612	0,0625	0,0576	0,0577	0,0576	0,0576
22H	0,0710	0,0713	0,0744	0,0756	0,0703	0,0710	0,0708	0,0707

$\alpha = 0^\circ \quad \beta = 90^\circ$					
Nr	s_o	${}^1(\pi\pi^*)$ /1/	${}^1(\pi\pi^*)_{L_b}$ /2/	${}^1(\pi\pi^*)_{L_a}$ /3/	${}^1(\pi\pi^*)$ /4/
1C	0,1157	0,1211	0,1514	-0,1668	0,2894
2C	-0,0857	-0,0820	-0,1435	-0,0467	0,0186
3C	-0,0857	-0,0820	-0,1436	-0,0464	0,0185
4C	-0,0426	-0,0333	-0,1678	-0,0881	-0,0031
5C	-0,0426	-0,0334	-0,1676	-0,0883	-0,0031
6C	-0,0136	0,0707	0,1141	-0,1038	0,2801
7C	0,3026	-0,2838	0,3037	0,3032	-0,3352
8C	-0,4466	-0,0517	-0,4366	-0,4367	-0,7343
9H	0,0651	0,1330	0,0669	0,0635	0,0805
10N	-0,2583	-0,2550	-0,0817	0,0751	-0,1061
11C	0,0113	0,0114	0,0128	0,0183	0,0117
12C	0,0113	0,0114	0,0128	0,0183	0,0117
13H	0,0351	0,0351	0,0351	0,0351	0,0350
14H	0,0351	0,0351	0,0351	0,0351	0,0350
15H	0,0417	0,0417	0,0443	0,0490	0,0432
16H	0,0417	0,0417	0,0443	0,0490	0,0432
17H	0,0404	0,0406	0,0430	0,0479	0,0418
18H	0,0404	0,0406	0,0430	0,0479	0,0418
19H	0,0579	0,0594	0,0579	0,0579	0,0568
20H	0,0579	0,0594	0,0579	0,0579	0,0568
21H	0,0593	0,0599	0,0593	0,0593	0,0588
22H	0,0593	0,0599	0,0593	0,0593	0,0588



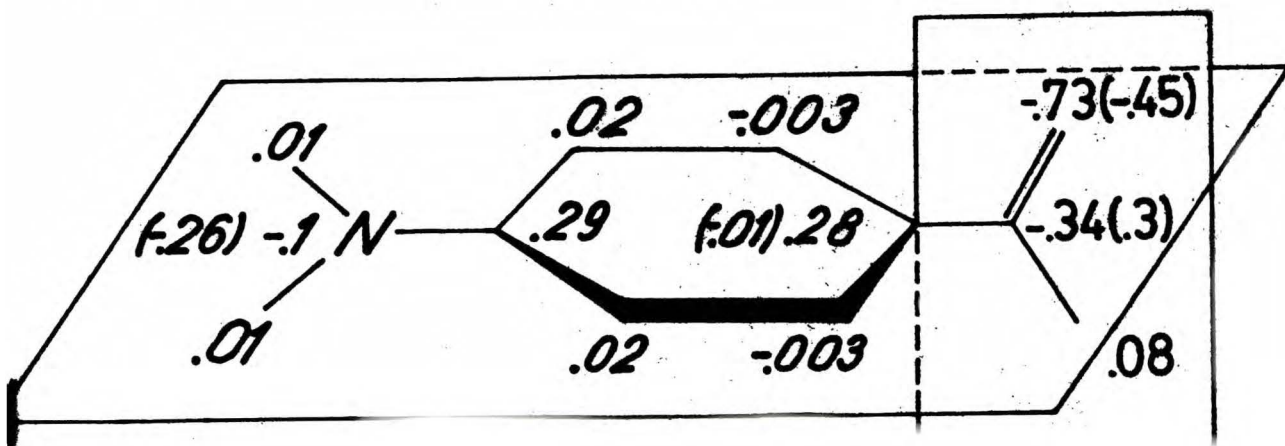
Rys. 25. Rozkład gęstości ładunku stanów S_0 , ${}^1(n\pi^*)$, ${}^1(\pi\pi^*) L_a$, ${}^1(\pi\pi^*) L_b$ formy płaskiej DMABA i dwóch skrajnych konformerów. Strzałkami oznaczono kierunek przepływu ładunku ujemnego. /Nie zaznaczono wszystkich atomów, co powoduje, że odczytana z rysunku sumaryczna gęstość ładunku jest różna od zera/.



Rys. 25. Podpis na sąsiedniej stronie.

nych w stosunku do stanu podstawowego. Przepływ ładunku w stanach $^1(n\pi^*)$ odbywa się przede wszystkim w obrębie grupy aldehydowej. Przejścia $^1(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ łączą się z dużym przemieszczeniem ładunku Δq z grupy dwumetyloaminowej do pierścienia benzenowego, szczególnie silnym dla konformacji ze skręconą grupą donorową, gdzie $\Delta q = 0,86 \bar{e}$. Opisane powyżej zmiany mogą być dobrze tłumaczone w ramach modelu stanu TICT, w którym postulowane jest całkowite przeniesienie elektronu z orbitalu "1" zlokalizowanego na atomie azotu grupy donorowej do pierścienia benzenowego.

Do tej pory wiązano istnienie stanu TICT z obrotem grupy $N/CH_3/2$. Należy jednak sprawdzić czy nie istnieje możliwość istnienia takiego stanu związanego z obrotem grupy CHO. Dwa najniższe stany $^1(\pi\pi^*)$ konformeru o skręconej grupie aldehydowej z racji położenia energetycznego i stosunkowo niewielkiego momentu dipolowego nie mogą zadawalająco wyjaśniać zjawiska podwójnej fluorescencji DMABA w CH_2Cl_2 . Natomiast czwarty w kolejności stan elektronowo wzbudzony konformeru o skręconej grupie CHO korelowany z wysokoleżącym stanem $^1(\pi\pi^*)$ molekule płaskiej posiada moment dipolowy tak duży, że trzeba poświęcić mu trochę więcej uwagi. Wyliczony rozkład gęstości ładunku tego stanu pokazano na rysunku zamieszczonym poniżej.



W stosunku do gęstości elektronowej w stanie podstawowym /cyfry w nawiasach/ nastąpiło znaczne przemieszczenie ładunku z grupy dwumetyloaminowej i pierścienia benzenowego do grupy aldehydowej, co tłumaczy dużą wielkość momentu dipolowego $\mu = 19,9 \text{ D}$ / $\Delta q = 0,91 \bar{e}$ /. Energia tego stanu jest duża / 40400 cm^{-1} / lecz po uwzględnieniu stabilizacji rozpuszczalnikowej ulega bardzo znacznemu obniżeniu /rys.24/.

Dla skrajnych szacowań energii solwatacji / $a_0 = 3,7 \text{ \AA} - 4,3 \text{ \AA}$ / stan TICT konformeru o skręconej grupie dwumetyloaminowej leży zawsze poniżej stanu TICT konformeru o skręconej grupie aldehydowej odpowiednio o $1300 \text{ cm}^{-1} - 3800 \text{ cm}^{-1}$.

Reasumując: można uważać, że najbardziej prawdopodobny stan TICT odpowiedzialny za istnienie długofalowej fluorescencji DMABA w CH_2Cl_2 związany jest z obrotem grupy dwumetyloaminowej. Zerowa siła oscylatora tego przejścia wskazuje, że fluorescencja długofalowa zachodzi z aktywowanych termicznie poziomów oscylacyjnych związanych z drganiami torsyjnymi grupy $\text{N}/\text{CH}_3/2$ powodującymi sprzężenie wolnej pary elektronowej z układem π -elektronowym pierścienia aromatycznego.

4.5.4. Porównanie wyników spektroskopowych z danymi polarygraficznymi

W świetle badań przeprowadzonych w ostatnich kilku latach fluorescencja ze stanu TICT, przypisana początkowo p-cyjano-N,N-dwumetyloanilinie, wydaje się być zjawiskiem bardziej powszechnym niż początkowo podejrzewano. Z drugiej jednak strony można przypuszczać, że istnienie tej fluorescencji jest ograniczone

tylko do pewnej klasy związków określonej własnościami donorowo-akceptorowymi chromoforów cząsteczki. Interesującą więc sprawą byłoby znalezienie prostego kryterium pozwalającego przewidywać powstanie stanu TICT.

Podstawowa nierówność, która musi być spełniona dla stabilnych stanów z przeniesieniem ładunku z grupy donorowej na akceptorową ma postać:

$$E(\text{TICT}) + E_{\text{solv}}(\mu_{\text{TICT}}) < E(b^*) + E_{\text{solv}}(\mu_{b^*}) \quad /19/$$

$$E(\text{TICT}) + E_{\text{solv}}(\mu_{\text{TICT}}) < E(\boxed{\text{A}^*} \text{---} \text{D}) + E'_{\text{solv}}(\mu_{\text{A}^*}, \mu_{\text{D}}) \quad /19a/$$

$$E(\text{TICT}) + E_{\text{solv}}(\mu_{\text{TICT}}) < E(\boxed{\text{A}} \text{---} \text{D}^*) + E''_{\text{solv}}(\mu_{\text{A}}, \mu_{\text{D}^*})$$

$E(\text{TICT})$ - energia stanu TICT

$E(b^*)$ - energia stanu S_1 formy pierwotnie wzbudzonej

$E(\boxed{\text{A}^*} \text{---} \text{D})$, $E(\boxed{\text{A}} \text{---} \text{D}^*)$ - energia stanu lokalnie wzbudzonego akceptora, donora

$E_{\text{solv}}(\mu_i)$ - energia oddziaływania dipola μ_i z polarnym ośrodkiem
 $(E_{\text{solv}}(\mu_i) < 0)$.

Cząsteczkę w stanie TICT można traktować jak parę jonową $/\text{A}^- \text{D}^+ /$, o energii opisanej wzorem /3/. W dalszych rozważaniach będzie stosowane zmodyfikowane równanie /3/, w którym I_{D} i E_{A} zostały zastąpione potencjałami półfali polarograficznej /51, 52/:

$$E(\text{TICT}) = E_{1/2}^{\text{OX}}(\text{D}/\text{D}^+) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}^-/\text{A}) + C \quad /20/$$

gdzie

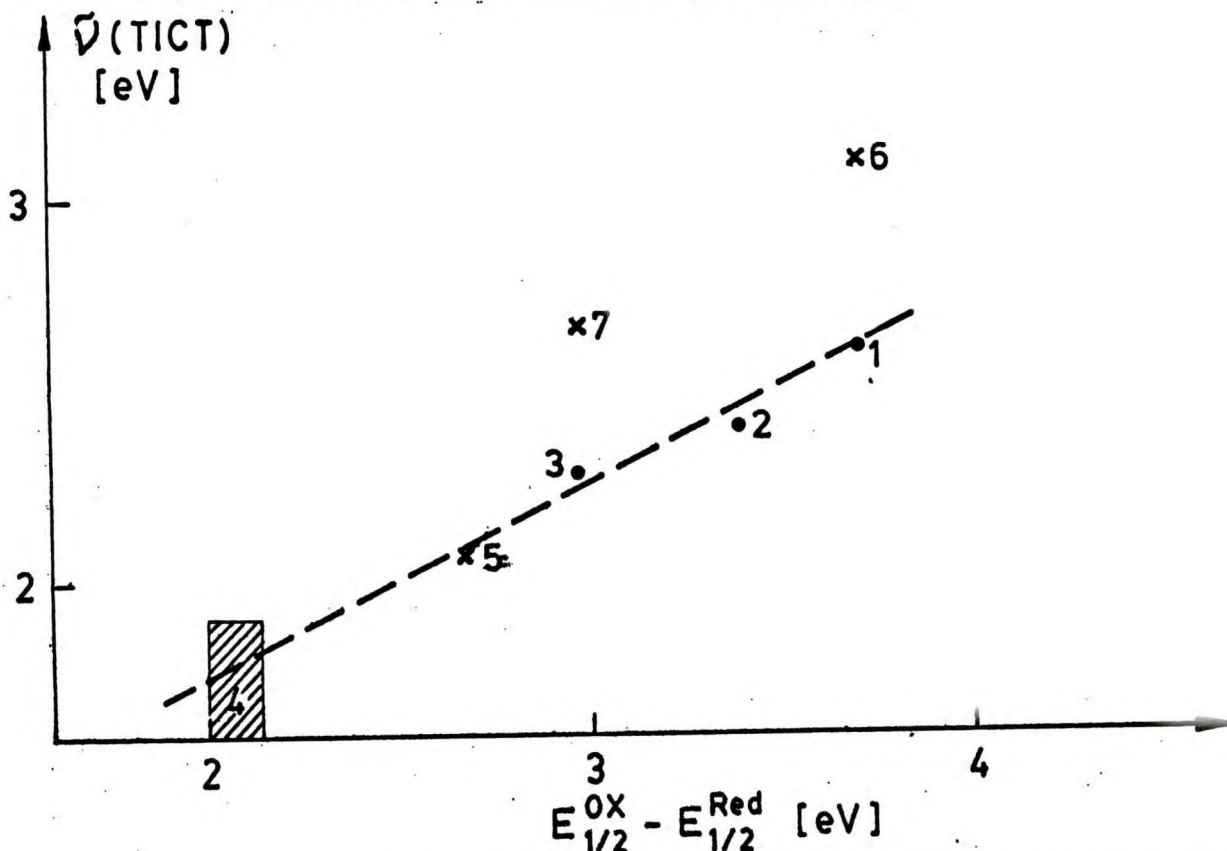
$E_{1/2}^{\text{OX}}(\text{D}/\text{D}^+)$, $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}^-/\text{A})$ - potencjały półfali utlenienia donora lub redukcji akceptora,

C - energia oddziaływania kulombowskiego "dziury" zlokalizowanej

na grupie donorowej i elektronu przeniesionego na grupę akceptorową /na odległość a / $c = -e^2/\epsilon'a$

ϵ' - stała dielektryczna ośrodka.


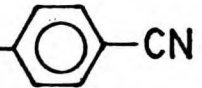
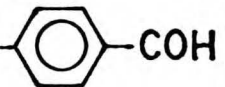
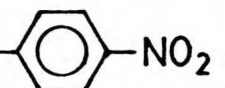
W tabeli 10 zebrano dane spektroskopowe, tzn. położenia maksimum fluorescencji TICT ($\bar{\nu}_{\max}(\text{TICT})$) i formy pierwotnie wzbudzonej ($\bar{\nu}_{\max}(b^*)$) oraz dane polarograficzne, tzn. potencjały półfali redukcji akceptora $E_{1/2}^{\text{red}}(A^-/A)$ i utlenienia donora $E_{1/2}^{\text{ox}}(D/D^+)$. Dla danej klasy związków, np. para-pochodnych benzenu /1-4, tabela 10/ w określonym rozpuszczalniku, można założyć, że $C \approx \text{const}$, $E_{\text{solv}}(\mu_{\text{TICT}}) \approx \text{const}$. Powyższe założenia wprowadzone do relacji /19,20/ prowadzić winny do liniowej zależności położenia maksimum fluorescencji TICT w funkcji różnicy potencjałów $E_{1/2}^{\text{ox}}(D/D^+) - E_{1/2}^{\text{red}}(A^-/A)$. Zależność tę przedstawiono na rysunku 26. Rzeczywiście dla podobnych strukturalnie związków 1 - 3 jest ona zbliżona do funkcji liniowej.

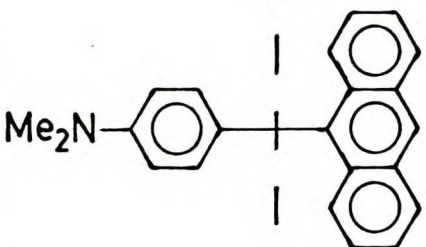
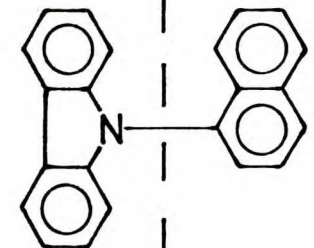
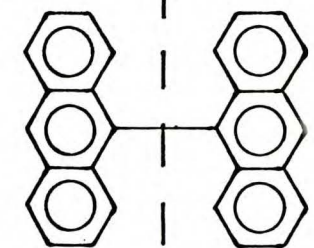


Rys.26. Położenia maksimum fluorescencji TICT w funkcji różnicy potencjałów półfali: utlenienia donora i redukcji akceptora; • pochodne p-dwumetyloaniliny, x - powstałe związki z tabeli 10.

Tabela 10

Potencjały półfali: redukcji akceptora $E_{1/2}^{\text{red}}$ (A^-/A) i utleniania donora $E_{1/2}^{\text{ox}}$ (D/D^+) mierzone względem nasyconej elektrody kalomelowej /SCE/ w rozpuszczalnikach polarnych jak DSO, DMF, acetonitryl. Położenia maksimów fluorescencji TICT - $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (TICT) i formy pierwotnie wzbu-
dzonej - $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (b^*).

Nr	C z ą s t e c z k a		$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (D/D^+) /V/	$-E_{1/2}^{\text{red}}$ (A^-/A) /V/	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (TICT) /cm ⁻¹ / /eV/	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (b^*) /cm ⁻¹ / /eV/	$E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}$ /eV/
	Donor	Akceptor					
1	Me ₂ N		1,03 ^a /53/	2,66 /53/	21000 /55/ 2,60 /eV/	27600 /55/	3,69
2	Me ₂ N		1,03 ^a /53/	2,35 /54/	19200 /56 2,38 /eV/	25600 /56/	3,38
3	Me ₂ N		1,03 ^a /53	1,93 /53/	18500 2,29 /eV/	25800	2,96
4	Me ₂ N		1,03 ^a /53/	1,01-1,13 /53/	-	21800 ^b /9/	2,04 -2,16

5		0,68 /53/	1,99 /54/	16700 /42/ 2,07 /eV/	—	2,67
6		1,15 ^c /51/	2,56 /54/	25000 ^f /57/ 3,10 /eV/	brak danych	3,71
7		0,96 /63/	1,99 /63/	21600 ^d /58/ 2,68 /eV/	brak danych	2,95

a/ Wartość potencjału utlenienia trójmetyloaminy $N/CH_3/3$, b/ Pomiar wykonany w EPA $T = 77$ K.

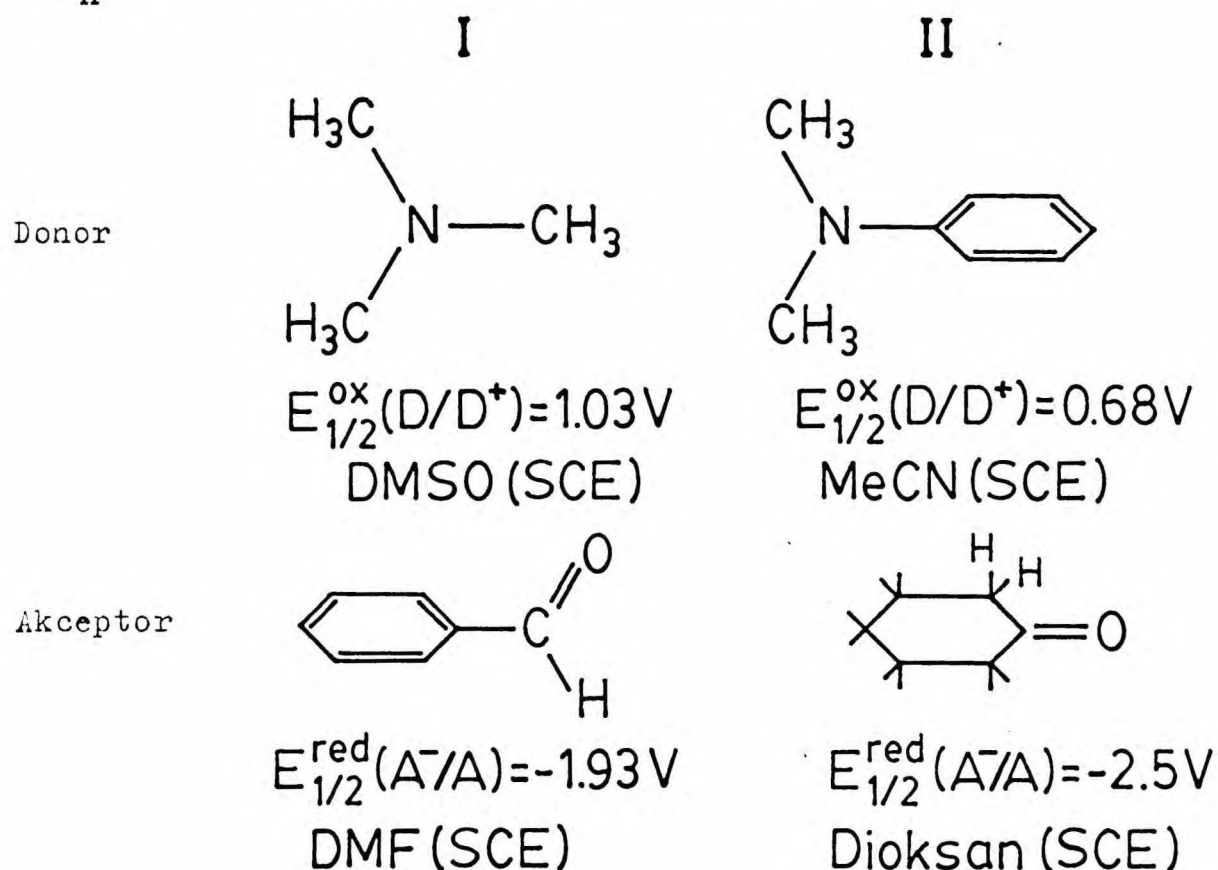
c/ Wartość potencjału utlenienia N-izopropyl — karbazolu, d/ Wyliczone przy założeniu:

$$\tilde{\nu}_{abs}^{oo} / \text{etanol} / = \tilde{\nu}_{abs}^{oo} / \text{acetonitryl} /, \quad f/ \text{ Wyliczone przy założeniu: } \tilde{\nu}_{abs}^{oo} / \text{gliceryna} / = \tilde{\nu}_{abs}^{oo} / \text{acetonitryl} /$$

Opierając się na danych polarograficznych można, niezależnie od wyników obliczeń kwantowo-chemicznych, oszacować energię stanów TICT.

Para-pochodne dwumetyloaniliny

Dla cząsteczek DMABA można podjąć próbę oszacowania położenia stanów TICT związanych z obrotem grupy $-N(CH_3)_2$ /I/ lub $-C(=O)H$ /II/ względem pierścienia aromatycznego.



$$E^I(TICT) = 2,96 \text{ /eV/} + C + E_{solv}(\mu_{TICT})$$

$$E^{II}(TICT) = 3,18 \text{ /eV/} + C' + E'_{solv}(\mu_{TICT}).$$

W przypadku II przyjęto potencjał redukcji grupy aldehydowej jak dla cykloheksanu, traktując ten związek /ze względu na brak wiązań podwójnych w pierścieniu/ jako analog aldehydów alifa-

tycznych, dla których nie znaleziono wartości $E_{1/2}^{red}$ w środowisku polarnym aprotycznym. Zakładając, że odległość "a" w przypadku I, gdzie elektron jest przenoszony z grupy dwumetyloaminowej do pierścienia aromatycznego, lub z pierścienia do grupy aldehydowej /II/ jest identyczna, można przyjąć $C \approx C'$, a także $E_{solv}(\mu_{TICT}) \approx E'_{solv}(\mu_{TICT})$. Tak więc zgodnie z powyższymi przybliżeniami stan TICT związany z obrotem grupy dwumetyloaminowej powinien leżeć około 2000 cm^{-1} poniżej stanu TICT związanego z obrotem grupy aldehydowej, co jest zgodne z wynikami obliczeń kwantowo chemicznych /rozdział 4.5.3/.

Interesujący jest przypadek p-nitro-N,N-dwumetyloaniliny /DMANB/. Dla tej cząsteczki nie obserwowano fluorescencji ze stanu TICT. Z niskotemperaturowych /77 K/ pomiarów widma fluorescencji w EPA /12/ wynika, że energia stanu pierwotnie wzbudzonego $\tilde{\nu}_{max} = 21800 \text{ cm}^{-1}$ jest znacznie niższa niż w innych para-pochodnych dwumetyloaniliny, np. dla p-N,N-dwumetylobenzonitrylu /DMABN/ w etanolu, w temperaturze 80 K maksimum fluorescencji $\tilde{\nu}_{max} = 28800 \text{ cm}^{-1}$ /59/.

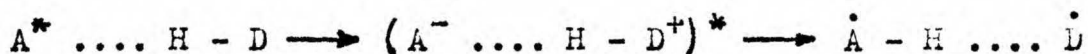
Natomiast przesunięcie Stokesa $\Delta\tilde{\nu}_{FA}$ jest porównywalne dla obu cząsteczek: DMANB $\Delta\tilde{\nu}_{FA} = 3200 \text{ cm}^{-1}$, dla DMABN $\Delta\tilde{\nu}_{FA} = 5000 \text{ cm}^{-1}$. Oszacowane z rysunku 26 położenie energetyczne stanu TICT cząsteczki DMANB /4/ w acetonitrylu wynosi około 14000 cm^{-1} . Można stąd przypuszczać, że z powodu niewielkiej przerwy energetycznej $\Delta E = E(TICT) - E(S_0)$ w przejściu $TICT \longrightarrow S_0$ odgrywałyby dominującą rolę procesy bezpromieniste i fluorescencja TICT jest silnie wygaszana. Jeżeli ten model jest prawdziwy, należałoby oczekiwać silnej zależności wydajności kwantowej fluorescencji DMANB $\tilde{\nu}_{max} = 21800 \text{ cm}^{-1}$ od temperatury w środo-

wisku polarnym, analogicznie jak dla DMABA w propanolu.

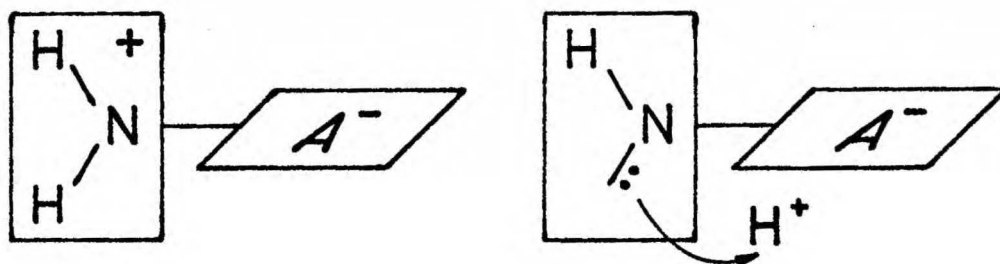
Para-pochodne aniliny

Opierając się na przyjętym modelu i przyjmując $E_{1/2}^{OX}(D/D^+) = 1,13 \text{ V}$ /jak dla CH_3NH_2 / można oszacować energię stanu TICT p-cyjano-aniliny /ABN/, która powinna być około 1000 cm^{-1} wyższa od energii stanu TICT p-dwumetyloaminobenzonitrylu /DMABN/, /przy założeniu, że wartości energii stabilizacji rozpuszczalnikowej stanów TICT $E_{\text{solv}}(\mu_{\text{TICT}})$ i oddziaływania kulombowskiego C są podobne w obu wypadkach/.

Przeprowadzony powyżej szacunkowy rachunek nie jest potwierdzony doświadczalnie ponieważ fluorescencja ze stanu TICT nie była obserwowana dla p-pochodnych aniliny. Nie obserwowano także nigdy powstania fluorescencji exciplexowej w fazie ciekłej /47/ gdy donorem była anilina lub N-metyloanilina w przeciwieństwie do takich donorów jak dwumetyloanilina lub dwumetyloanilina. W przypadku exciplexów Mataga /47/ zaproponował mechanizm polegający na dysocjacji protonu grupy NH_2 zgodnie z poniższym równaniem:



Analogiczna reakcja zachodząca w przypadku stanów TICT miałaby postać:



Reakcja ta może być traktowana jak dodatkowy kanał dezaktywacji bezpromienistej do stanu podstawowego, co uniemożliwia obserwowanie fluorescencji TICT.

Z drugiej strony obliczenia przeprowadzone metodą "ab initio" i CNDO/s /60/ wskazują, że w przeciwieństwie do p-pochodnych dwumetyloaniliny, w p-pochodnych aniliny stany TICT nie są stabilizowane, lub stabilizowane bardzo nieznacznie /CNDO/s/.

Tak więc pozostaje problem otwarty czy dla parapochoodnych aniliny proces $b^* \rightarrow$ TICT:

a/ jest możliwy energetycznie lecz następuje szybki proces dezaktywacji bezpromienistej TICT $\rightarrow S_0$ uniemożliwiającej zaobserwowanie fluorescencji długofalowej,

b/ jest niemożliwy ze względów energetycznych /niespełniona jest nierówność 19/.

4.5.5. Stany TICT a ekscipleksy /ekscimery/

Luminescencja zachodząca ze stanów TICT i luminescencja ekscipleksów lub ekscimerów przejawia prawie identyczne własności, tzn. silne przesunięcie długofalowe $\bar{\nu}_{\max}$ w funkcji polarności rozpuszczalnika, oraz zależność położenia $\bar{\nu}_{\max}$ od potencjałów redukcji i utlenienia donora i akceptora. Równanie opisujące kinetykę populacji i depopulacji stanu TICT oraz kinetykę powstania i zaniku ekscipleksów i ekscimerów są formalnie identyczne. Tak więc mając na uwadze te podobieństwa prześledźmy własności cząsteczek typu $A(n) = \text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{An}$ (Antracen) dla $n = 0$ /42, 47/, $n = 1, 2, 3$ /61/ porównując je z układem tworzącym ekscimer dwumetyloanilina + antracen / $n \rightarrow \infty$ / /54/.

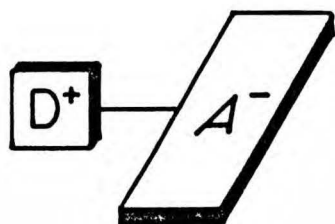
Tabela 11

Porównanie położenia maksimum fluorescencji długo i krótkofalowej A i B w heksanie i acetonitrylu dla antracenu, jego pochodnych oraz układu dwuetyloanilina + antracenu.

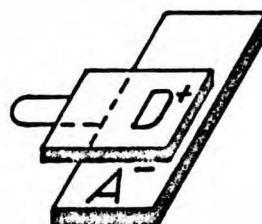
Rozpuszczalnik	Heksan		Acetonitryl	
	A	B	A	B
Fluorescencja $\tilde{\nu}_{\max} / \text{cm}^{-1} /$				
Antracen	-	25000 ^a	-	brak danych
A (0)	-	23600	16700	-
A (1)	-	25300	15800	25300
A (2)	-	25200	15100	25200
A (3)	21000	25300	16800	25300
A ($n \rightarrow \infty$)	20950 ^b	brak danych	17950 ^b	brak danych

a - cykloheksan /62/, b - /63/

Z pracy /42/ wynika, że dla A (0) w środowisku polarnym najniższy energetycznie jest stan TICT. Zgadza się to z dotychczasowymi wynikami badań niezbieżnymi, że stany TICT powstają prawie wyłącznie w środowisku polarnym. Jest to zasadnicza różnica w stosunku do ekscypleksów, które mogą istnieć w środowisku niepolarnym. Dla A (1) i A (2) fluorescencja długofalowa nie istnieje w środowisku niepolarnym, natomiast w przypadku A (3) obserwuje się fluorescencję długofalową już w środowisku niepolarnym jak dla ekscypleksów. Można więc zgodnie z /63/ przypuszczać, że struktura geometryczna A (0) i A (3) w elektronowo wzbudzonym stanie CT jest inna, co schematycznie przedstawiono na poniższym rysunku:



A (0)



A (3)

Warunek energetyczny istnienia stanów TICT został podany w paragrafie 4.5.4. Warunek energetyczny powstania ekscypleksów /ekscimerów/ ma postać /51/:

$$E_{1/2}^{\text{ox}}(D/D^+) - E_{1/2}^{\text{red}}(A^-/A) + C + E_{\text{solv}}(\mu_{\text{exc}}) + E(S^*) <$$

$$E(A^*, D) + E'_{\text{solv}}, E(A, D^*) + E''_{\text{solv}}$$

gdzie: $E(S^*)$ - energia stabilizacji związana z nakrywaniem się orbitali donora i akceptora, $E(S^*) < 0$

S^* - całki nakrywania orbitali donorowych i akceptorowych

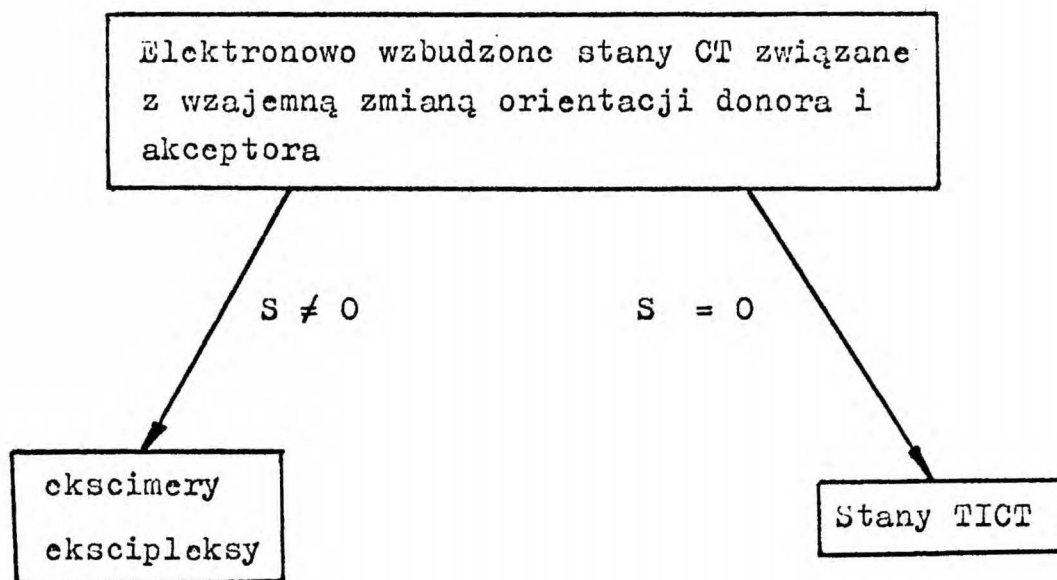
$E(A^*, D)$ - energia rozseparowanego układu: akceptor w stanie wzbudzonym - donor w stanie podstawowym

$E(A, D^*)$ - energia rozseparowanego układu: akceptor w stanie podstawowym - donor w stanie wzbudzonym

$E_{\text{solv}}, E'_{\text{solv}}, E''_{\text{solv}}$ - energie stabilizacji rozpuszczalnikowej.

Tak więc w zależności od geometrii i zawałd sterycznych układ donor-akceptor może preferować w stanie wzbudzonym powstawanie ekscypleksów /ekscimerów/, które mają mniej lub bardziej strukturę typu "sandwich", lub stanów TICT, w których nie ma nakry-

wania się orbitali donora i akceptora.



R O Z D Z I A Ł 5

WNIOSKI KOŃCOWE

Wyniki niniejszej pracy wskazują, że:

1. Kolejność energetyczna najniższych stanów singletowych dwumetyloaminobenzaldehydu /DMABA/ jest funkcją polarności rozpuszczalnika. W środowisku niepolarnym lub słabo polarnym $[\epsilon' \leq 7]$ najniższym jest stan $^1(n\pi^*)$, natomiast w środowisku polarnym $[\epsilon' > 7]$ lub polarnym i protycznym najniższy jest stan $^1(\pi\pi^*)$. Sekwencja tych dwóch poziomów wpływa bezpośrednio na luminescencję DMABA: gdy $S_1 = ^1(n\pi^*)$ obserwuje się wydajną fosforescencję, jeżeli $S_1 = ^1(\pi\pi^*)$ dominuje fluorescencja.
2. Z analizy widm absorpcji, widm wzbudzenia fluorescencji i fosforescencji oraz czasów życia fosforescencji w rozpuszczalnikach o różnej polarności i protyczności wynika, że geometria stanu podstawowego nie jest płaska. Przez analogię z pomiarami i obliczeniami przeprowadzonymi dla dwumetyloaniliny /14/ wytłumaczono ten fakt doświadczalny możliwością istnienia minimum krzywej energii potencjalnej stanu S_0 dla różnego od zera kąta wychylenia orbitalu "1" względem pierścienia aromatycznego.
3. Pochodzenie podwójnej fluorescencji DMABA w środowisku niepolarnym i w środowisku polarnym jest różne. Podwójną fluorescencję w środowisku niepolarnym, zgodnie z wynikami tej pracy, należy łączyć wyłącznie z agregatami tworzącymi się w stanie podstawowym, natomiast fluorescencja długofalowa

w środowisku polarnym protycznym i aprotycznym związana jest z procesami wewnątrzcząsteczkowymi.

4. Zmiany wydajności kwantowych i czasów życia fluorescencji w środowisku polarnym zostały zadawalająco wytłumaczone w oparciu o model stanów TICT /Twisted Internal Charge Transfer State/ postulujący istnienie silnie polarnego stanu wzbudzonego osiąganego w wyniku termicznie aktywowanej relaksacji z płaskiej formy pierwotnie wzbudzonej /b*/ do stanu o geometrii niepłaskiej. Wyliczone zostały parametry termodynamiczne i kinetyczne tego procesu. W oparciu o analizę wyliczonych wielkości stwierdzono, że przemiana jest nieodwracalna dla DMABA w propanolu, a odwracalna w przypadku DMABA w CH_2Cl_2 .
5. Przeprowadzone metodą INDO/s obliczenie wskazuje, że stan TICT związany z obrotem grupy dwumetyloaminowej jest niżej energetyczny niż stan TICT generowany w wyniku obrotu grupy aldehydowej. Tak więc przypisano fluorescencję długofalową DMABA w rozpuszczalniku polarnym stanowi elektronowemu, w którym grupa $-\text{N}/\text{CH}_3/2$ ma konformację prostopadłą względem pierścienia benzenowego.

DODATEK

Badania magnetyczne. Aparatura optycznej detekcji elektronowego rezonansu paramagnetycznego /ODERP, w jęz.ang. ODESR/

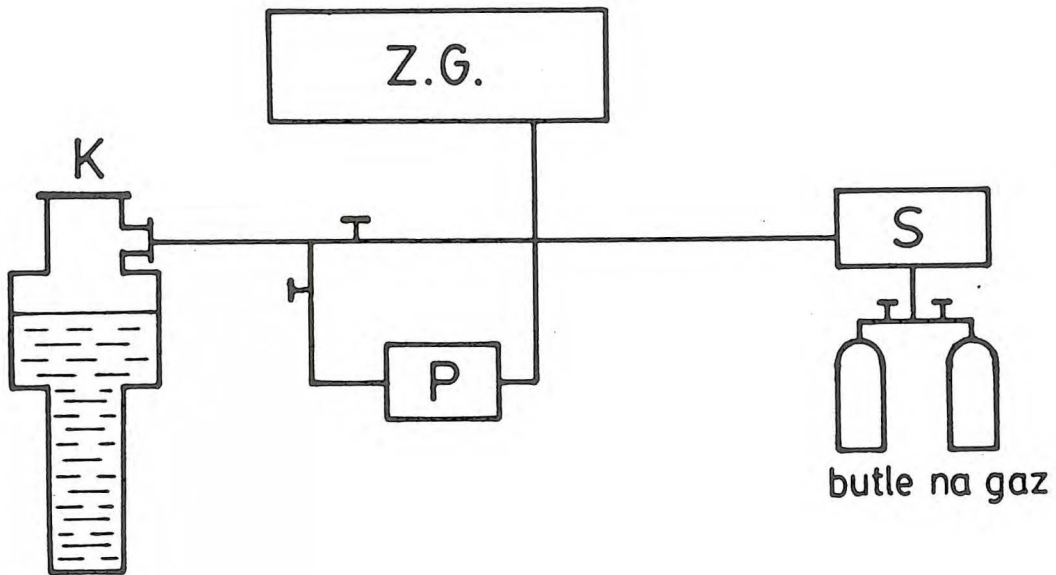
Jednym z celów niniejszej pracy było zbadanie cząsteczki dwumetyloaminobenzaldehydu /DMABA/ metodami optycznej detekcji elektronowego rezonansu paramagnetycznego /ODERP/ w celu ustalenia kierunków osi głównych tensora struktury subtelnej oraz znalezienia korelacji pomiędzy wynikami badań optycznych i magnetycznych. Dlatego poczęto budowę aparatury optycznej i kriogenicznej umożliwiającej badania ODERP z wykorzystaniem istniejącego w laboratorium spektrometru EPR.

Układ ODERP składa się z trzech współpracujących ze sobą części:

- 1/ kriostatu helowego wraz z układem odzysku helu,
- 2/ układu optycznego
- 3/ części mikrofalowej i elektronicznej.

Ad 1. Kriostat helowy umożliwiający pomiary optyczne i regulację temperatury w przedziale 2 K - 290 K został wykonany w Zakładzie Doświadczalnym "Kriopan" Instytutu Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu.

Układ odzysku helu został częściowo wykonany w Instytucie Fizyki, częściowo w Instytucie Chemii Fizycznej PAN.



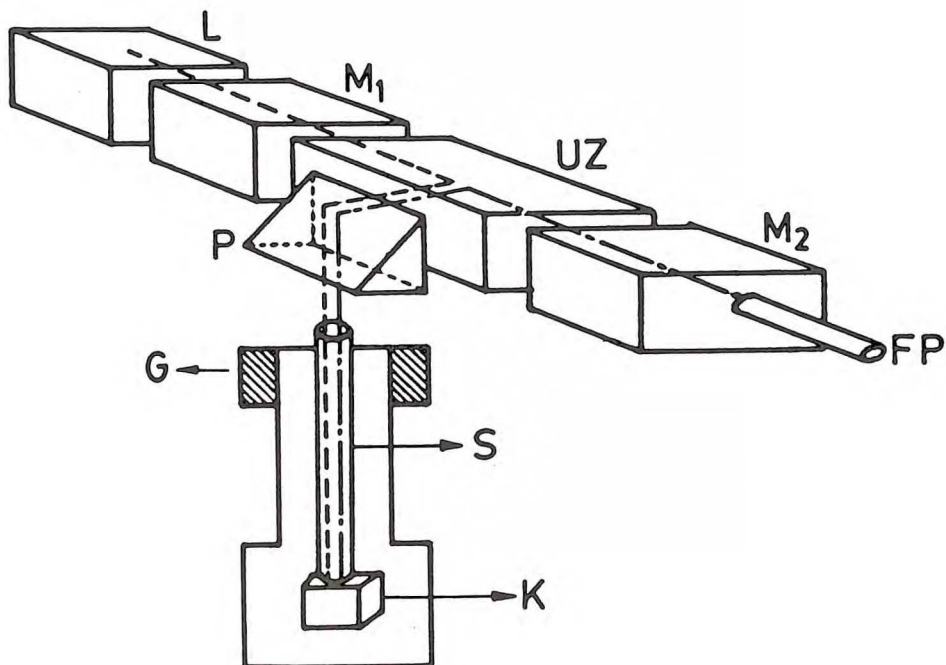
K - kriostat helowy

Z G - zbiornik pośredni gazu

P - pompa rotacyjna służąca do obniżania ciśnienia gazu

S - sprężarka /do 120 atm/.

Ad.2. Niekonwencjonalny układ optyczny został zaprojektowany zgodnie z sugestiami doc. J.Jasnego z IChF PAN.

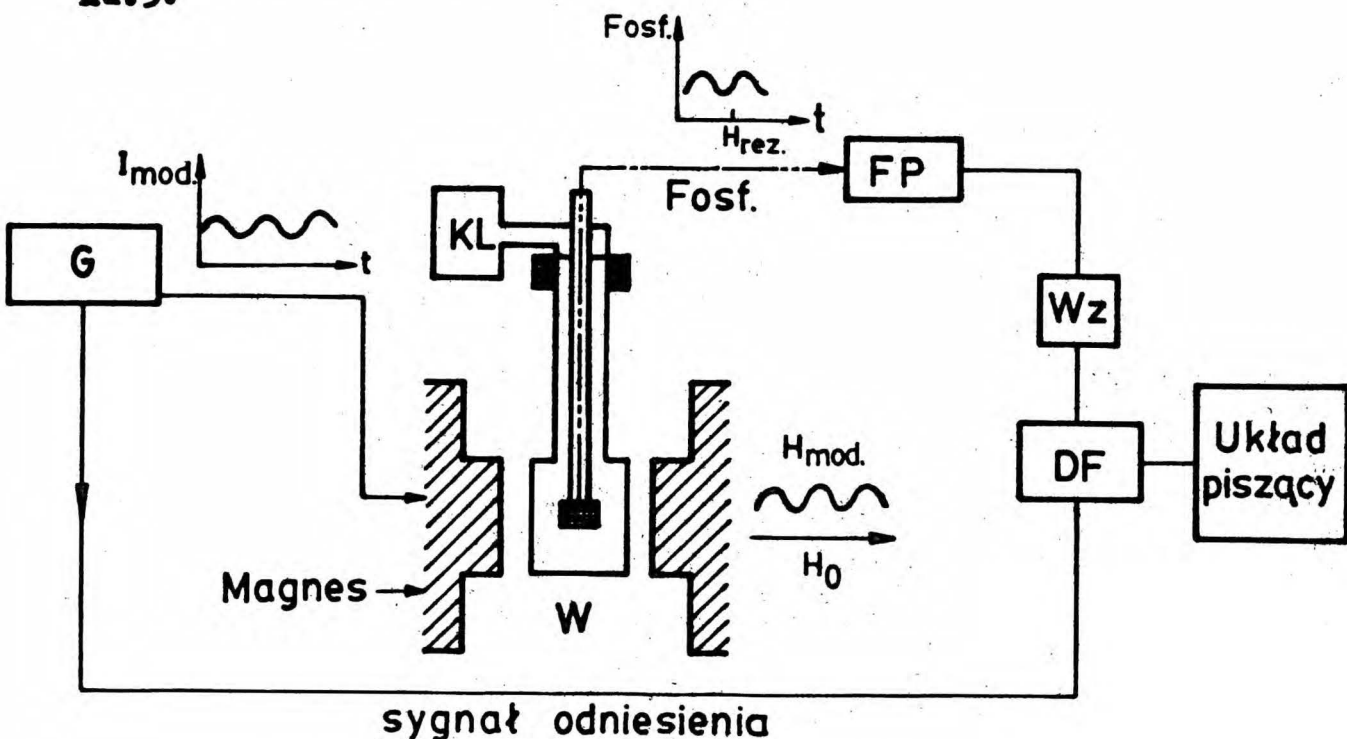


- L - lampa rtęciowa lub ksenonowa,
- M_1 - monochromator toru wzbudzenia,
- M_2 - monochromator analizujący promieniowanie emitowane przez próbkę,
- U Z - układ zwierciadeł,
- P - pryzmat,
- S - światłowód,
- FP - fotopowielacz,
- K - badana próbka,
- G - goniometr próżnioszczelny.

Promieniowanie wzbudzające przechodzi przez światłowód i wzbudza umieszczoną na końcu próbkę. Emitowana luminescencja jest transmitowana przez ten sam światłowód i następnie analizowana przez monochromator M_2 .

Tak zaprojektowany i wykonany układ umożliwia badanie monokryształów próbek polikrystalicznych i szkliv, jak również pomiar promieniowania emitowanego w możliwie największym kącie bryłowym.

Ad.3.



G - generator,

W - mikrofalowa wnęka helowa wraz z falowodem /wykonana w Instytucie Fizyki PAN/,

FP - fotopowielacz,

Wz - wzmacniacz wąskopasmowy,

DF - detektor fazoczuły,

KL - klistron.

W temperaturze ciekłego helu populacja podpoziomów spinowych najniższego stanu tripletowego nie jest zgodna z rozkładem boltzmannowskim. Emisja zachodzi niezależnie z każdego podpoziomu. Tak więc w momencie rezonansu $/H_{rez}/$ natężenie fluorescencji ulegnie zwiększeniu lub zmniejszeniu. Stałe pole magnetyczne H_0 jest modulowane z częstotliwością 80 Hz, a więc można oczekiwać, że fosforescencja będzie modulowana z taką samą częstotliwością. Impuls z fotopowielacza jest wzmacniany $/Wz/$ i porównywany z sygnałem odniesienia z generatora modulującego pole magnetyczne w układzie detektora fazoczułego. Wypracowana składowa stałoprądowa jest podawana na oś Y układu rejestrującego.

W powyższym układzie zmierzono widmo fosforescencji monokationu chinoksaliniowego w monokrystalicznej matrycy nadchloranu chinoliniowego w temperaturze 42 K /rys.27 /. Uzyskano dobrą zgodność z widmem fosforescencji tej cząsteczki zarejestrowanym w Laboratorium Huygensa w Lejdzie przez J.Herbicha.

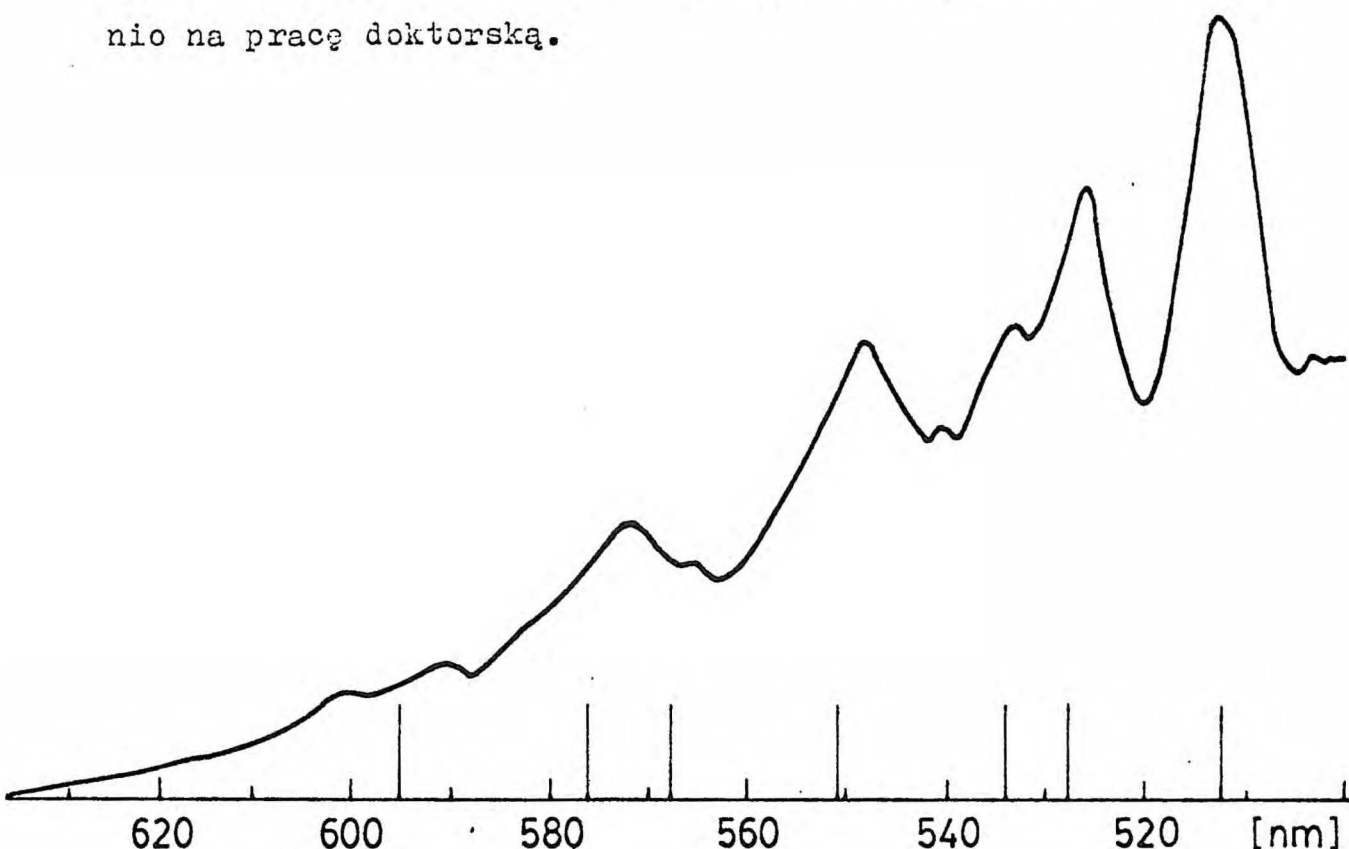
Nie zaobserwowano niestety widma ODERP. Można to tłumaczyć dwiema przyczynami:

- 1/ niewystarczającą czułością aparatury w związku z użyciem standardowego fotopowielacza firmy EMI, a nie fotopowielacza z chłodzoną katodą, co pogarsza stosunek sygnału do

szumu około 100-krotnie,

- 2/ brakiem możliwości zmiany w zakresie 20 - 500 Hz modulacji pola magnetycznego. Dysponowano jedynie częstotliwością 50 Hz, która prawdopodobnie była zbyt duża ze względu na długi czas relaksacji spin - sieć w badanym układzie.

Ze względu na konieczność dokonania czasochłonnych dalszych inwestycji aparaturowych, tej części pracy nie zakończono w toku pracy doktorskiej, gdyż praca nad opisanymi wyżej zestawami pomiarowymi już zajęła poważną część czasu przewidzianego uprzednio na pracę doktorską.



Rys.27. Widmo fosforescencji monokationu chinoksaliny w monokrystalicznej matrycy nadchloranuchinoliny $T = 4,2$ K. Widmo nie korygowane ze względu na krzywą czułości toru detekcji. Pionowymi kreskami zaznaczono maksima widma fosforescencji tej cząsteczki, zarejestrowanego w Huygens laboratory przez J.Herbicha /widmo było korygowane/.

LITERATURA

1. R.S. Mulliken, J.Am.Chem.Soc. 72, 600, /1950/.
2. Th.Förster, K.Kasper, Z.Physik.Chem. NF 1, 275, /1954/.
3. H.Leonhardt, A.Weller, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 67, 791, /1963/.
4. Z.R.Grabowski, K.Rotkiewicz, W.Rubaszewska, E.Kirkor-Kamińska, Acta Phys.Pol. A 54, 793, /1978/.
5. Z.R.Grabowski, K.Rotkiewicz, A.Siemiarczuk, D.J.Cowley, W.Bauman, Nouveau Journal de Chimie, 3, 443 /1979/.
6. A.Siemiarczuk, Z.R.Grabowski, A.Krówczynski, M.Asher and M.Ottolenghi, Chem.Phys.Lett., 51, 315, /1977/.
7. M.Kasha, H.R.Rawls, Photochemistry and Photobiology, 7, 561, /1968/.
8. S.P.Mc Glynn, T.Azumi, M.Kinoshita, "Molecular Spectroscopy of the Triplet State", Prentice-Hall Inc.Englewood Cliffs, New York 1969; tłum.ros. "Mir", Moskwa 1972, str.85.
9. G.Porter, XIII th Conf.on Chemistry at the Univ.of Brussel 1965, Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule, Interscience Publ. 1967.
10. J.N.Murrell "The theory of the electronic spectra of organic molecules" Methuen Co Ltd London 1963 r.
11. T.Takemura, H.Baba, Bul.Chem. Soc. Japan, 42, 2756, /1962/.
12. O.S.Khalil, C.J.Seliskar, S.P.Mc Glynn, J.Chem.Phys. 58, 1607, /1973/.
13. Y.H.Lui, S.P.Mc Glynn, J.Luminescence, 10, 113, /1975/.
14. Y.H.Lui, S.P.Mc Glynn, J.Mol.Spectr., 55, 163; /1975/.
15. K.Nakagaki, S.Nagakura, T.Kobayashi, S.Iwata, Bul.Chem.Soc. Japan, 51, 2867, 1978.
16. C.Dubroca, Chem.Phys.Letters, 15, 207, /1972/.
- C.Dubroca, P.Lozano, ibid., 24, 49, /1973/.

17. C.Dubroca, praca doktorska.
18. J.C.D.Brand, J.Mol.Spectr., 20, 359, /1966/.
19. E.Lippert, W.Lüder, F.Moll, W.Nägele, H.Boss, H.Prigge i L.Seibold-Blankenstein, Angew.Chem. 73, 695, /1961/.
20. K.Rotkiewicz, K.H.Grellmann i Z.R.Grabowski, Chem.Phys.Letters, 19, 315, /1973/.
21. O.S.Khalil, R.H.Hofeldt i S.P.Mc Glynn, Chem.Phys.Letters, 17, 479, /1972/.
22. J.B.Birks, Nouveau Journal de Chimie, 1, 453, /1977/.
23. J.Jasny, J.Luminescence, 17, 149, /1978/.
24. C.A. Parker, Photoluminescence of Solution, Elsevier, Amsterdam, 1968.
25. T.Azumi, S.P.Mc Glynn, J.Chem.Phys., 37, 2413, /1962/.
26. W.M.Potts, R.J.Dodson, J.Chem.Soc. 61, 2553, /1939/.
27. T.H.Cheng i N.Hirota, Mol.Phys., 27, 281, /1974/.
28. H.Hayashi, S.Nagakura, Mol.Phys., 27, 969, /1974/.
29. S.Dähne, W.Freyer, K.Teuchney, J.Dobkowski, Z.R.Grabowski
- oddane do druku.
30. A.Weizmann, Trans Faraday Soc., 36, 329, /1940/.
- C.Curran, G.K.Estok, J.Amer.Chem.Soc., 72, 4575, /1950/.
31. L.Goodman, M.Koyanagi, Mol.Photochem., 4, 369, /1972/.
32. F.Perrin, J.Phys.Radium, 7, 390, /1926/.
33. A.Jabłoński, Z.Physik., 96, 236 /1935/; Acta Phys.Polon.,
16, 471, /1957/, Bull.Acad.Polon. sci.math.astron.phys., 8,
265, /1960/.
34. S.K.Lower, M.A. El-Sayed, Chem.Revs., 66, 199, /1966/.
35. B.Dellinger, M.Kasha, Chem.Phys.Lett., 36, 410, /1975/
36. B.Dellinger, M.Kasha, 38, 9, /1976/.

37. J.P.Simons, "Photochemistry and Spectroscopy", John Wiley and Sons Limited, 1971; tłum.PWN, Warszawa, 1976, str.184.
38. N.G.Bachszijew, J.T.Mazurenko i I.W.Piterskaya, Optika i Spektroskopia, 21, 307, /1966/.
39. W.Rapp, H.H.Klingenberg i H.E.Lessing, Ber.Bunsen.Phys.Chem. 75, 883, /1971/.
40. H.E.Lessing i M.Reichert, Chem.Phys.Letters, 46, 111, /1977/.
41. E.Kirkor-Kamińska, J.Dobkowski, Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej /Seria Konferencji/ 18, 126, /1979/.
42. A.Siemiarczuk, praca doktorska.
43. G.Fischer, E.Fischer, Mól.Photochem. 8, 279, /1977/.
44. Chr.Romming, H.J.Talberg, Acta Chem.Scand., 27, 2246, /1973/.
45. W.Rettig, G.Wermuth, E.Lippert, Ber.Bunsenges Phys.Chem.83, 692, /1979/.
46. P.Suppan, Spectrochimica Acta Part. A, 30A, 1939, /1974/.
47. N.Mataga, "The Exciplex", str.113, Academic Press.Inc, New York San Francisco London 1975.
48. P.Suppan, J.Mol.Spectr. 30, 19, /1969/.
49. T.B.Grindley, A.R.Katritzky, J.Chem.Soc.Perkin II, 5, 443, /1975/.
50. J.Lipiński, H.Chojnacki, Z.R.Grabowski; K.Rotkiewicz, Chem. Phys.Lett. /oddane do druku/.
51. A.Weller, "The Exciplex", str. 26, Academic Press Inc. New York, San Francisco, London 1975.
52. W.Klopffer, Z.Naturforsch., 24a, 1923, /1969/.
53. L.Meites, P.Zuman, "Electrochemical Data", J.Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, /1974/.
54. H.Beens, A.Weller, Acta Phys.Pol. XXXIV, 593, /1968/.

55. J.Smagowicz - praca doktorska.
56. J.Jasny, J.Luminescence, 17, 149, /1978/.
57. Von F.Schneider, M.Zander, Ber.Bunsenges.Physik.Chem.,75, 887, /1971/.
58. Von F.Schneider, E.Lippert, Ber.Bunsenges.Physik.Chem., 72, 1155, /1968/.
59. E.Lippert, W.Rettig, J.Mol.Structure, 45, 373, /1978/.
60. W.Rettig, V.Bonačič-Koutecký, Chem.Phys.Letters, 62, 115, /1979/.
61. S.Masaki, T.Okada, N.Mataga, Y.Sokata, S.Misumi, Bul.Chem. Soc.Japan, 49, 1277, /1976/.
62. N.Mataga, T.Kubota, "Molecular Interactions and electronic Spectra", Marcel Dekker INC. New York 1970, str.424.
63. H.Knibbe - praca doktorska.
64. N.Mataga, M.Ottolenghi, "Molecular Association", Vol.2, Academic Press, 1979, str.39.



B 203/80

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.203/80



70000000011074