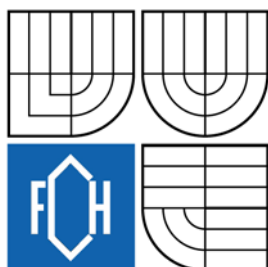


VYSOKÉ UČENÍ TECHICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

KINETIKA FOTOCHROMNÍCH REAKCÍ V TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMECH

KINETICS OF PHOTOCHROMIC REACTIONS IN THIN POLYMERIC LAYERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

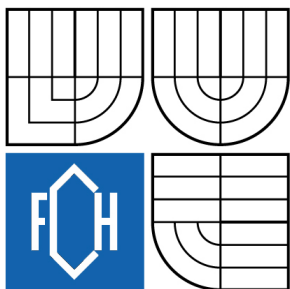
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Vojtěch Zeman

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. Martin Vala, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0149/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav fyzikální a spotřební chemie

Student(ka)

Zeman Vojtěch Bc.

Studijní program

Spotřební chemie (N2806)

Studijní obor

Spotřební chemie (2806T002)

Vedoucí diplomové práce

Mgr. Martin Vala, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Kinetika fotochromných reakcí v tenkých polymerních filmech

Zadání diplomové práce:

Studium kinetiky fotochromní reakce spiropyranu dopovaného v polymerní matici pomocí optické spektroskopie. Důraz bude kladen na vlastnosti ovlivňující potenciální využití těchto materiálů při konstrukci světlem řízeného proudového spínače.

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Vojtěch Zeman
student(ka)

Mgr. Martin Vala, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ZEMAN, V.: *Kinetika fotochromních reakcí v tenkých polymerních filmech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 44 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Martin Vala, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Abstrakt

Diplomová práce je zaměřena na studium chování spiropyranu v polymerních maticích poly(N-vinylkarbazolu) PVK a poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-fenylenvinylenu)] MDMO-PPV. Fotochromní přeměna mezi spiropyranem a merocyaninem ($SP \leftrightarrow MC$) byla studována pomocí absorpční a emisní spektroskopie. Bylo zjištěno, že fotochromní reakce je velmi závislá na použitém prostředí. V polymeru PVK, který neabsorbuje ve viditelné oblasti bylo dosaženo vysokých výtěžků fotochromní reakce, což bylo pozorováno jak v absorpčních tak v emisních spektrech. Z měření kinetických závislostí byla stanovena aktivační energie zpětné reakce. U polymeru MDMO-PPV dopovaného spiropyranem bylo chování zejména v emisních spektrech odlišné. Namísto očekávaného vzniku nového pásu příslušejícímu merocyaninu byl po fotochromní reakci pozorován pokles fluorescence polymeru. Dále byla tedy pomocí zhášení fluorescence studována interakce mezi polymerem a fotochromním spiropyranem. Na základě teorie přenosu energie byl určen kritický poloměr zhášení fluorescence jak v roztoku tak v pevné fázi.

Abstract

The thesis is aimed to the study of spiropyrane behavior in polymeric matrix of poly(N-vinylcarbazole) (PVK) and poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylvinylene)] (MDMO-PPV). The photochromic transformation of spiropyrane to its isomeric merocyanine form ($SP \leftrightarrow MC$) was studied by absorption and emission spectroscopy. It was found, that photochromic reaction is markedly dependent on the environment. In the PVK polymer, which don't absorb in the visible region, a high yield of photochromic reaction was achieved. Both, absorption and emission spectrums were observed for this system. From the measurement of time dependencies of the fotochromic reaction, the activation energy of the reverse reaction was determined. A different behavior, particularly in emissive spectrums, was found for the MDMO-PPV polymer doped with spiropyrane. Instead of formation of new band of merocyanine, decrease of the polymer fluorescence was observed. Subsequently, we studied the interaction between the polymeric matrix and the photochromic spiropyrane using fluorescence quenching method. On the basis of energy transfer theory, a critical radius of the fluorescence quenching sphere in solution and in solid was determined.

Klíčová slova

Fotochromismus, spiropyran, fluorescence, kinetika, přenos energie, aktivační energie.

Key words

Photochromism, spiropyrane, fluorescence, kinetics, energy transfer, activation energy.

OBSAH

1.	ÚVOD	6
2.	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1.	Definice fotochromismu	7
2.2.	Historie výzkumu fotochromismu	7
2.3.	Princip fotochromních reakcí	8
2.4.	Mechanismy fotochromních reakcí	10
2.5.	Kinetika fotochromních reakcí	13
2.6.	Degradační procesy fotochromních reakcí	13
2.7.	Fotochromismus v přírodě	14
2.8.	Fotochromismus v praxi	15
2.9.	Absorpce záření	17
2.10.	Fluorescence záření	19
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1.	Spiropyran	22
3.2.	Použité polymery	23
3.3.	Příprava vzorků.....	24
3.4.	Spektrofotometrie.....	25
3.5.	Spektrofluorimetrie.....	27
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE	29
4.1.	Studium kinetiky zpětné fotochromní reakce spiropyranu v PVK	29
4.2.	Zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem v roztocích	32
4.3.	Zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem v tenkých vrstvách	36
5.	ZÁVĚR.....	42
6.	SEZNAM LITERATURY	43
7.	SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A KONSTANT	44

1. ÚVOD

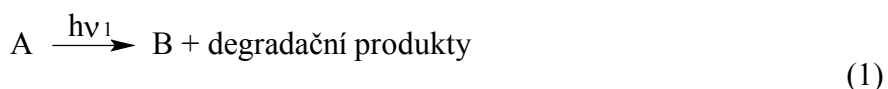
Fotochromní reakce jsou známy již přes sto let, avšak větší pozornosti se jim dostává až v posledních asi čtyřiceti letech, neboť degradační procesy brání jejich širšímu zavedení do praxe. Vyvstává otázka, zda by nebylo možno použít fotochromních látek do molekulárních optoelektronických součástí jako třeba fotochromních spínačů, které by byly schopny rozlišovat mezi dvěma stavy „vypnuto“ a „zapnuto“. Takovýto fotochromní spínač byl již teoreticky navržen, avšak řada problémů zůstává nevyřešena.

Jedním z nedořešených problémů je vliv okolní matrice na fotochromní reakce v ní dopované fotochromní látky. Interakce s okolím může ovlivňovat např. kinetiku fotochromních reakcí, jejich výtěžek či stabilitu fotoproduktů. Dalším jevem, který byl pozorován v souvislosti s fotochromní přeměnou je zhášení fluorescence okolní matrice fotochromní látkou. Tohoto jevu se dá využít např. pro konstrukci fluorescenčních spínacích senzorů či spínačů. Těmto problémům se budeme věnovat v této diplomové práci. Kinetika zpětné fotochromní reakce fotochromní látky v polymeru byla vyhodnocována stanovením aktivační energie. Zhášení fluorescence polymerní matrice fotochromní látkou bylo vyhodnocováno stanovením kritického poloměru zhášení a Stern-Volmerova koeficientu.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Definice fotochromismu

Fotochromismus je reverzibilní světlem indukovaná změna barvy. Fotochromismus je způsobován fotochromními reakcemi. Fotochromní reakce je reversibilní změna struktury jednotlivé molekuly mezi dvěma stavy, které mají rozdílné absorpční spektra, pokud tato změna je alespoň v přímém směru způsobena absorpcí záření o vlnové délce λ_1 (1). Důraz v definici je kladen na slovo reverzibilní, protože právě reversibilita odlišuje fotochromní reakce od ireversibilních fotochemických reakcí. Zpětná reakce může probíhat fotochemicky absorpcí záření o vlnové délce λ_2 (2), což se nazývá P-typ fotochromní reakce nebo termicky absorpcí tepla (3), což se nazývá T-typ fotochromní reakce. Nejběžnější fotochromní reakce organických molekul jsou unimolekulární reakce, kde A forma je bezbarvá nebo světle žlutá a B forma je barevná [1].



Fotochromní látka se dá charakterizovat schopností změnit barvu z bezbarvé či bledě žluté na barevnou. Ve zředěném roztoku platí, že počáteční absorbance po ozáření pro danou vlnovou délku $A_0(\lambda)$ je úměrná konstantě úměrnosti k_u , která zahrnuje tok fotonů, kvantovému výtěžku zbarvování Φ_{col} , molárnímu absorpčním koeficientu zbarvené formy ε_B a koncentraci bezbarvé formy c_A podle následující rovnice (4) [1].

$$A_0(\lambda) = k_u \cdot \Phi_{\text{col}} \cdot \varepsilon_B \cdot c_A \quad (4)$$

Přípona chromismus obecně znamená reverzibilní změnu barvy. Předpona pak říká, jaký podnět tuto změnu způsobil. Fotochromismu příbuzné jevy jsou termochromismus, heliochromismus, elektrochromismus, piezochromismus, tribochromismus, solvatochromismus, halosolvatochromismus, halochromismus, ionochromismus, chirochromismus a acidichromismus [1].

2.2. Historie výzkumu fotochromismu

V roce 1867 pozoroval Fritsche poprvé fotochromismus na tetracenu. Brzy nato v roce 1876 popsal Meer stejný jev na draselné soli dinitroetenu. Na konci 19. století pozoroval Phipson změnu barvy nátěru zinkového pigmentu (pravděpodobně nějakého druhu litoponu). Nátěr byl bílý v noci a černý přes den. V roce 1899 zkoumal Marckwald změnu barvy benzo-1-naphthyridinu a tetrachlor-1,2-keto-naftalenonu na světle. Jako první poznal, že se jedná o nový jev, který nazval termínem fototropismus. Dnes se termínem fototropismus rozumí orientační pohyb rostlin za sluncem. V roce 1950 byl Hirschlem doporučen termín fotochromismus, který pochází z řeckých slov *photos* (světlo) a *chroma* (barva).

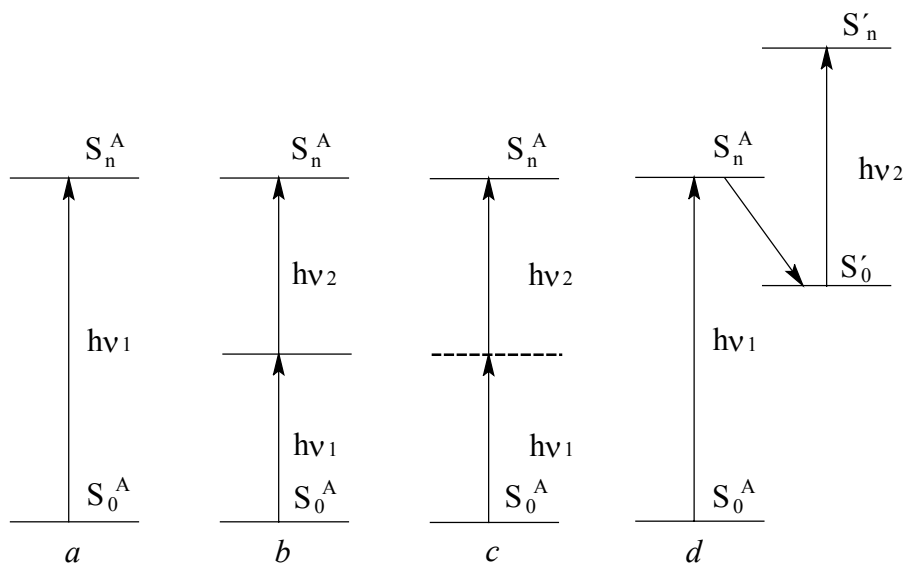
V roce 1952 objevili Fischer a Hirshberg fotochromismus spiropyranů. Hirshberg na základě těchto objevů vytvořil koncepci binárních jednotek pro počítačové paměti a nastínil možnost měnit optickou hustotu okenic [1].

2.3. Princip fotochromních reakcí

Fotochromní reakce jsou zapříčiněny reversibilními změnami elektronové struktury molekul. Tyto reversibilní změny elektronové struktury molekul jsou zase zapříčiněny interakcemi molekul se zářením. Pro změnu elektronové konfigurace molekuly je zapotřebí energie ekvivalentní některé z jejích vazeb. To v praxi většinou znamená záření z ultrafialové oblasti spektra. Jestliže λ_1 a λ_2 jsou vlnové délky odpovídající absorpčním maximům stavů A a B, potom rozdíl $\Delta\lambda$ je určujícím faktorem, podle něhož se mění struktura molekuly mezi konfiguracemi A a B. Obecně jsou oba dva stavy energeticky rozdílné a energetický rozdíl základních singletních stavů $E(S_0^B) - E(S_0^A)$ je mírou rozdílu termodynamické stability obou stavů. Tento rozdíl lze dále ovlivnit například elektrostatickým polem, permitivitou nebo teplotou prostředí v nichž se fotochromní molekula nachází. Snížením teploty se udrží látka ve stavu B déle, zvýšením teploty se zánik stavu B urychlí.

Druhý Einsteinův fotochemický zákon říká, že v primárním kroku fotochemické reakce jeden absorbovaný foton aktivuje jednu molekulu. Rychlost přeměny molekul ze stavu A do stavu B je funkcí hustoty toku fotonů, koncentrace fotochromní látky, absorpčního koeficientu fotochromní látky a optické dráhy. Vliv na rychlost přeměny ze stavu A do stavu B mají i dezaktivátory, které snižují celkový výtěžek fotochromní reakce tím, že způsobují fluorescenci, fosforescenci a nezářivé přechody.

Molekula v konfiguraci A v základním obvykle singletním stavu S_0^A se absorpcí záření dostane do excitovaného singletního stavu S_1^A až S_n^A . Tento přechod (*Obr. 1a*) se může dít absorpcí jednoho fotonu (*Obr. 1a*), což je nejběžnější, dvou fotonů přes skutečnou hladinu (*Obr. 1b*), dvou fotonů přes virtuální hladinu (*Obr. 1c*) nebo dvou fotonů přes meziprodukt (*Obr. 1d*). Molekula v konfiguraci A v excitovaném singletním stavu S_1^A až S_n^A může přejít neradiačně do základního stavu S_0^A (*Obr. 2b*), přejít radiačně fluorescencí do základního stavu S_0^A (*Obr. 2c*), přejít procesem intersystem crossing do ekvivalentního tripletního stavu T_1^A až T_n^A (*Obr. 2g*), nevratně zreagovat z okolím (*Obr. 2h*) nebo vytvořit novou konfiguraci B v základním singletním stavu S_0^B .

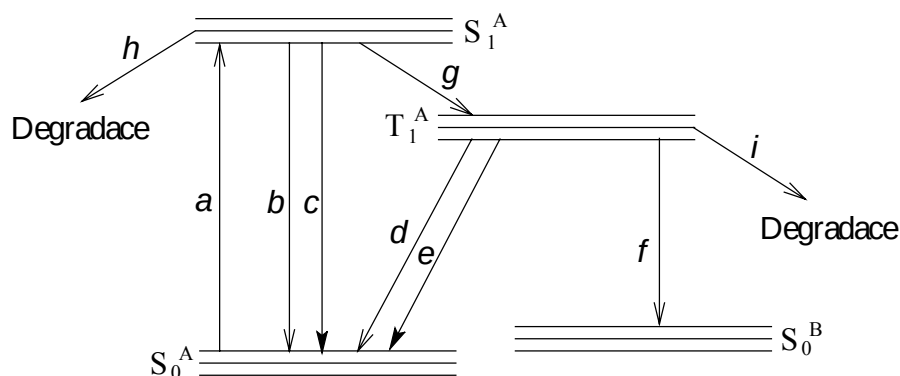


Obr. 1: Excitace molekuly do vyšších stavů. Vodorovné plné čáry značí reálné hladiny. Vodorovná čárkovaná čára značí virtuální hladinu.

Teoreticky by přechod ze základního singletního stavu S_0 do excitovaného tripletního stavu T_1 neměl být možný, lze však dokázat, že při porušení ideální konfigurace molekuly není pravděpodobnost takového přechodu nulová. Přechod ze základního singletního stavu S_0 do excitovaného tripletního stavu T_1 byl demonstrován na některých látkách za použití laseru.

Molekula v konformaci A v excitovaném tripletním stavu T_1^A až T_n^A může přejít neradiačně do základního singletního stavu S_0^A (Obr. 2d), přejít radiačně fosforescencí do základního singletního stavu S_0^A (Obr. 2e), nevratně zreagovat z okolím (Obr. 2i) nebo vytvořit novou konfiguraci B v základním singletním stavu S_0^B (Obr. 2f). Molekuly v excitovaném tripletním stavu jsou velmi reaktivní. Za přítomnosti kyslíku nebo volných radikálů z něj okamžitě přecházejí do základního singletního stavu S_0 . Přímá fotochromní reakce spiropyranu probíhá právě přes tripletní stav.

Doba života molekul v excitovaném singletním stavu S_1 a v excitovaném tripletním stavu T_1 se zpravidla pohybuje v širokém rozmezí řádů od zlomků sekund po hodiny. Okolí molekuly má významný stav na dobu života elektronů v uvedených excitovaných stavech. Doba života elektronů ve stavech S_1 a T_1 tak v podstatě určuje rychlost celkového procesu. Výše popsaný model ukazuje na množství mezistavů, než se molekula dostane z konformačního stavu A do konformačního stavu B. Mezistavy těchto reakcí lze detekovat metodou rychlé fotolýzy nebo metodou ultrafast absorption spectroscopy a konečné produkty zase různými spektrálními metodami jako UV/VIS spektroskopie nebo spektrofotometrie [2].

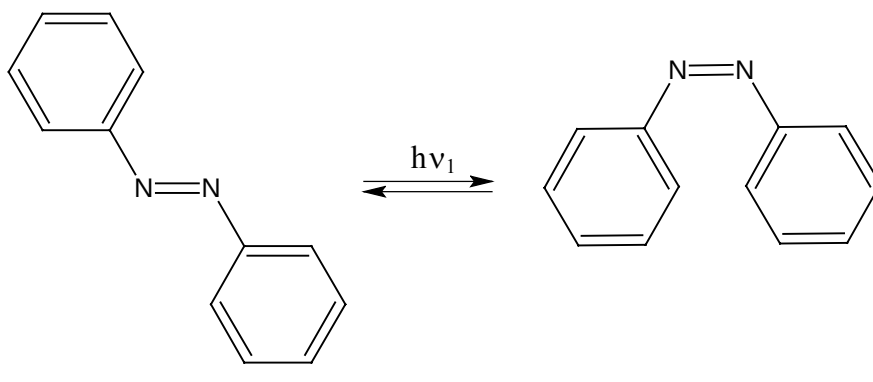


Obr. 2: Jablonského diagram.

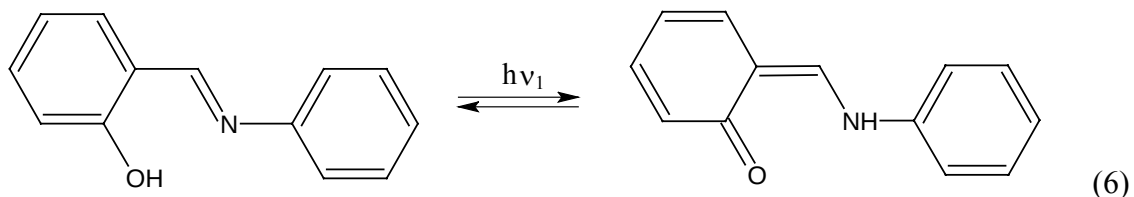
2.4. Mechanismy fotochromních reakcí

Při fotochromismu dochází ke změně konformace molekul. Podle mechanismu konformačních změn dělíme fotochromní reakce do několika skupin.

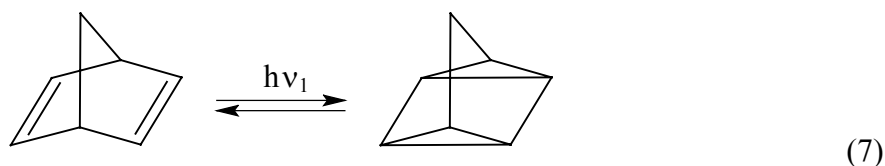
Cis-trans izomerizace pobíhá tak, že absorpcí záření proběhne změna izomerie většinou kolem centrální nenasycené vazby. Trans forma je stabilnější než cis forma. Příkladem tohoto typu fotochromismu jsou reakce azinu, stilbenu, azobenzenu (5) a reakce polymerního poly(4-methakrylaminoazobenzenu). Tento typ fotochromismu je součástí procesu vidění.



Tautomerní fotochromismus lze definovat jako fotochemickou rovnováhu mezi izomery vznikajícími různými konformačními, konstitučními a konfiguračními přeměnami. Barevná forma je často stabilizována interakcí fotochromního materiálu s prostředím. Typickým příkladem tohoto typu fotochromismu je reakce bezkovového ftalocyaninu, kde v excitovaném stavu za nízkých teplot dochází k přesmyku dvou vodíků mezi čtyřmi atomy centrálních dusíků. Dalšími příklady jsou reakce salicylidantanilinů (6), benzyropyridinů, esterů a solí kyseliny salicylové a thiazolů.



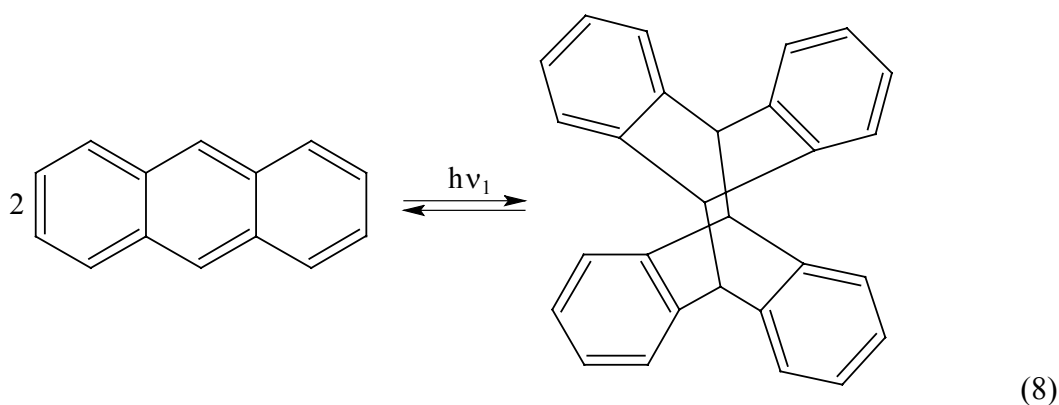
Cykloadice je pericyklická reakce, při níž současně zaniknou dvě π -vazby a vzniknou dvě σ -vazby, což pak zapříčiní zacyklení. Opačný proces se nazývá cykloeliminace. Příkladem tohoto typu fotochromismu je reakce norbornadienu (7). Tato reakce má velkou akumulaci kapacitu kolem 2 kJ/kg.

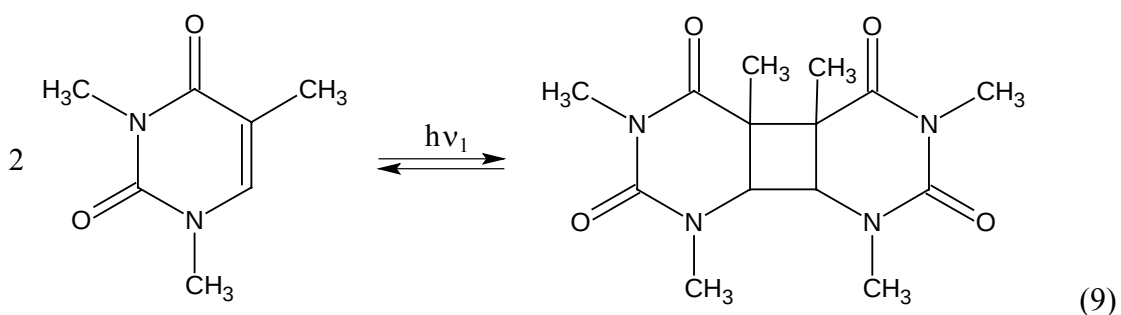


Elektrocyclizace je pericyklická reakce, při níž současně v molekule jedna π -vazba zanikne, mezi dvěma atomy konjugovaného systému jedna σ -vazba vznikne a toto pak zapříčiní zacyklení. Opačný proces se taktéž považuje za elektrocyclizaci, neboť stereochemie otevírání a uzavírání kruhu jsou stejné. Příkladem tohoto typu fotochromismu jsou reakce spiropyranů, spirooxazinů, chromenů, hexa-1,3,5-trienů, diheteroarylethenů, cyclohexa-1,3-dienových systémů, spirodihydroindolizinů a jiných pyrolyzinových systémů.

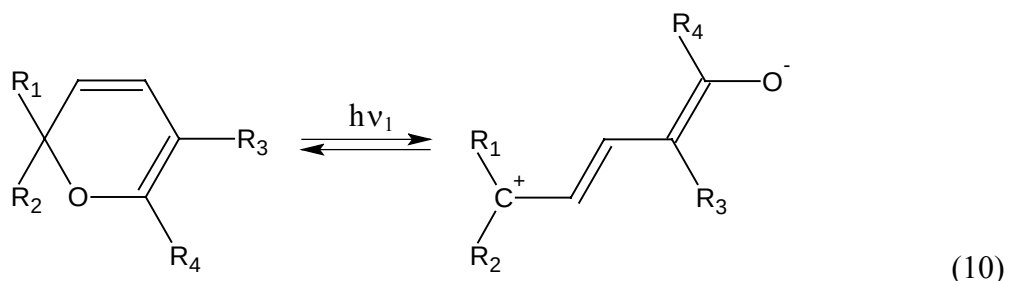
Triplettní fotochromismus nastává, když při interakci se zářením se elektrony dostávají ze základního stavu S_0 do vzbuzeného stavu S_1 , následně vlivem přítomnosti těžkého atomu dochází k nezářivému přechodu intersystem crossing ze stavu S_1 do stavu T_1 a nakonec elektron přechází vlivem záření dále ze stavu T_1 do stavu T_2 . Přejít ze stavu T_1 do stavu T_2 má jinou spektrální charakteristiku než spektrální charakteristika látky ve stavu S_0 . Tyto látky mají po ozáření paramagnetické vlastnosti, což je charakteristikou triplettního stavu. Tyto látky patří mezi velice rychlá fotochromní média s vybělovacími časy nižšími než 1 s. Kvantový výtěžek triplettního fotochromismu je silně závislý na obsahu kyslíku v systému, protože kyslík snižuje koncentraci fotochromních excitonů. Kvantový výtěžek dále závisí na takových procesech, které ovlivňují koncentraci triplettního stavu jako fosforescenci, mezisystémové konverzi a jiných. Nahrazení uhlíkových atomů v aromatickém jádře kyslíkem nebo dusíkem se zvyšuje pravděpodobnost singlet – triplettní konverze. Příkladem tohoto typu fotochromismu jsou reakce pentacenu a dibenzanthracenu.

Fotodimerizace vzniká tak, že při excitaci ultrafialovým světlem vznikají excitované dimery, které se někdy též nazývají excimery, jejichž jedna molekula je v excitovaném stavu a druhá v základním. Jejich vazebné energie jsou často tak velké, že stabilní dimery chemické povahy mohou vznikat i v pevné fázi například párem kovalentních σ vazeb mezi sousedními paralelními molekulami. Zpětná reakce probíhá vždy při fotoexcitaci dlouhovlnějším světlem, nikdy ne termicky. Příkladem tohoto typu fotochromismu jsou reakce polycyklických aromatických uhlovodíků jako například dimerizace anthracenu (8) a aromatických heterocyklů jako například a 1,3-dimethyltyminu (9).

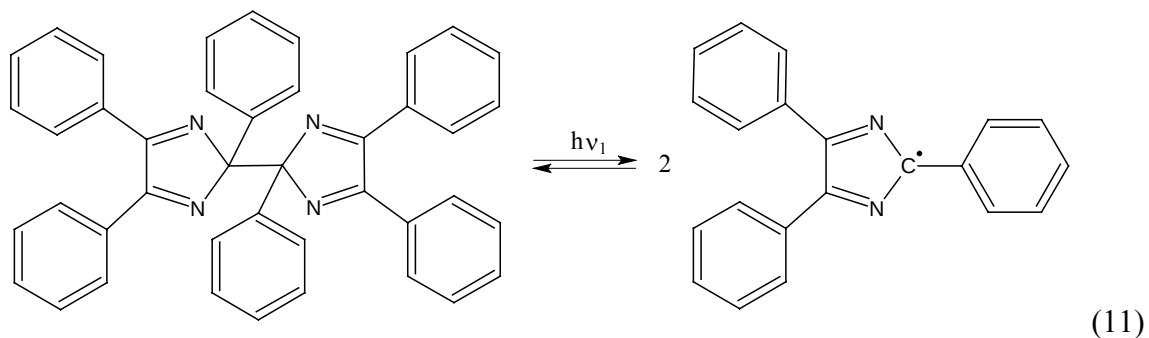


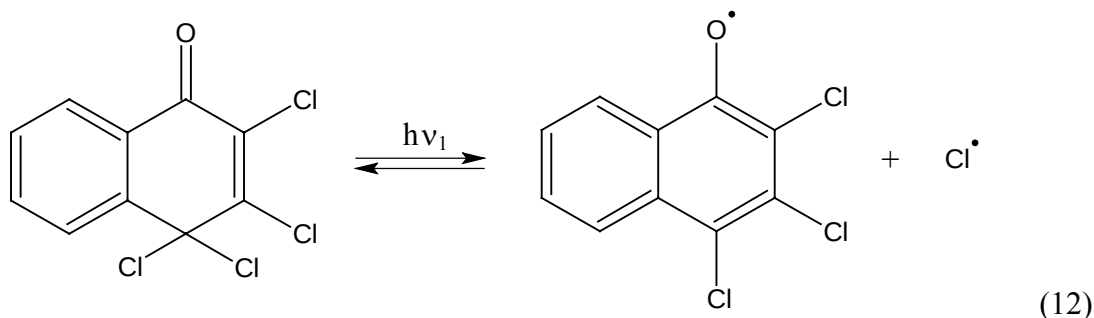


Heterolytické štěpení nastává, když molekula je zářením excitována, v excitované molekule dochází k roztržení kovalentní jednoduché vazby a následně se vytvoří nová konformace s dipolární strukturou. Iontové části molekuly buď dále chemicky reagují nebo jsou natolik stabilní, že mohou existovat samostatně. Příkladem tohoto typu fotochromismu jsou reakce triarylmetanů a pyranů (10).



Homolytické štěpení nastává, když absorpcí kvanta excitujícího záření dojde k rozštěpení vazby a disociaci molekuly na dvě nebo více částí, které obsahují nepárový elektron. Tyto produkty jsou paramagnetické. Charakter štěpení silně závisí na konfiguraci vazebných a disociativních molekulových orbitalů. Po ozáření látky vykazující tento druh fotochromismu je pozorována EPR absorpce. Příkladem tohoto typu fotochromismu jsou reakce triarylimidazolových dimerů, perchlortoluenů, hydrazinů, hexafenylbisimidazolu (11) a tetrachlor-naftalenů jako 1-oxo-2,3,4,4-tetrachlor-1,4-dihydronaftalenu (12) [3].





2.5. Kinetika fotochromních reakcí

Kinetický popis zpětné fotochromní reakce z metastabilní formy na základní lze v roztoku provést jednoduše kinetikou prvního řádu.

Stejný kinetický popis zpětné fotochromní reakce v pevné fázi je složitější. Pod teplotou skelného přechodu omezují fyzikální a sterické faktory vnitřní rotaci potřebnou pro izomeraci. Tyto faktory mohou hrát stěžejní roli. Bylo navrženo mnoho modelů pro přesný popis chování pro teploty pod a nad teplotu skelného přechodu.

Při kinetickém popisu fotochromní látky v pevné polymerní matici musíme brát do úvahy, že každá molekula je v trochu rozdílném prostředí, proto metastabilní forma každé molekuly by měla zanikat trochu jiným tempem. Čím více je polymer zahřátý, tím více vnitřního pohybu molekul umožní.

Tento zánik metastabilní formy v polymerní matici není čistě exponencionální. Zánik metastabilní formy molekuly sledující toto chování může být popsán exponencionálou s distribucí parametrů (13), kde α je parametr udávající odchylku od čistě exponencionálního zániku metastabilní formy, $c_R(0)$ a $c_R(t)$ jsou koncentrace metastabilní formy v časech ihned po ozáření a t a τ je časová konstanta. Pro fotochromní reakce samozřejmě platí Arrheniova rovnice (14) a mezi časovou a rychlostní konstantou platí jednoduchý vztah (15).

$$c_R(t) = c_R(0) \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right] \quad (13)$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (14)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \quad (15)$$

2.6. Degradční procesy fotochromních reakcí

Fotochromismus je sám o sobě nedegradační proces, ovšem v systému se mohou vyskytovat postraní reakce, které způsobí degradaci fotochromního materiálu. Ztráta výkonu fotochromního systému v průběhu času kvůli degradaci fotochromního materiálu se nazývá „únava“. Hlavní příčinou únavy fotochromního materiálu bývá oxidace.

Existují fotochromní látky, které jsou před únavou obzvláště odolné. Jednotlivé krystaly metylsubstituovaného dithienylperfluorocyklopentanu jsou stabilní do 100 °C a můžou projít cyklem více než 10^5 krát bez ztráty jejich charakteru. Ovšem vzhledem k fyzikálnímu poškození kvůli povrchovým rekonstrukcím během fotoizomerizace však transmitance jednotlivých krystalů začíná klesat již po 10^4 cyklech. Bakteriorodopsin z purpurové

membrány bakterie halobakterium halobium je schopen podstoupit více než 10^5 cyklů bez znatelného poškození.

Počet cyklů, které systém může prodělat za dobře definovaných podmínek jako rozpouštědlo, koncentrace a teplota, je důležitý experimentální parametr. Jedním cyklem se rozumí transformace systému fotochemicky z formy A na formu B a následně zpětný pochod fotochemicky či termicky ze formy B na formu A. Pro rozlišení forem se používají termíny „zapnuto“ a „vypnuto“. Celkový podíl nedegradovaná frakce y závisí na podílu degradace v jednom cyklu x a počtu cyklů m podle následující rovnice (16). Pro velmi malé x a velmi velké m lze následující rovnici (16) aproximovat další rovnicí (17). Například při výtěžku z jednoho cyklu 99,9 % je $x = 0,001$. Potom po $m = 10^3$ cyklech v systému zbude 63 % látky A a po $m = 10^4$ cyklech již v systému nezbude téměř žádná látka A.

$$y = (1 - x)^m \quad (16)$$

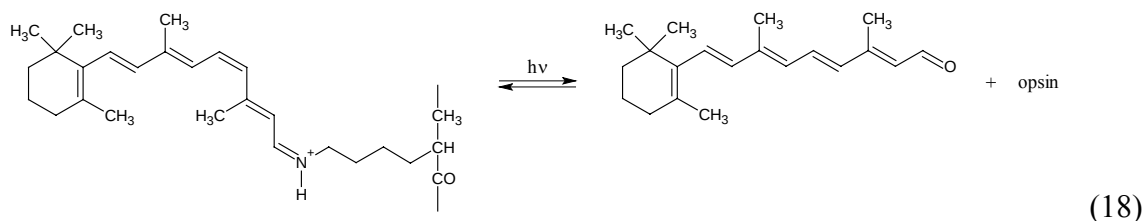
$$y \approx 1 - mx \quad (17)$$

Cyklabilita Z_{50} je počet cyklů, po kterých počáteční absorbance barevné formy B ve specifické vlnové délce poklesne na polovinu. Poločas rozpadu $T_{1/2}$ je doba, po které se počáteční absorbance barevné formy B ve specifické vlnové délce termicky vybělí na polovinu při jednom cyklu.

2.7. Fotochromismus v přírodě

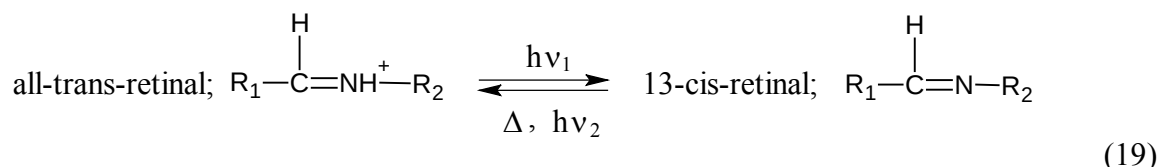
Mnoho biologických systémů je fotochromních, ale jen málo z nich vydrží izolaci z živých buněk, neboť mají tendenci se rozkládat. Z fotochromních biologických systémů uvádím proteiny rodopsin, bakteriorodopsin a fytochrom.

Rodopsin známý též jako oční purpur je uložen v membránových výbězcích tyčinek očí obratlovců, hlavonožců a některých členovců. Rodopsin se skládá z chromoforu 11-cis-retinalu, což je stereoizomer vitamínu A z a bílkoviny opsinu, které jsou svázané přes lysin skrz Shiffovy base. Pokud se na rodopsin posvítí, rozloží se na all-trans-retinal a opsin. Tento proces (18) zapříčiní vznik membránového potenciálu, který dá vzniknout akčnímu potenciálu v očním nervu a ten má za následek dodání informace do mozku. All-trans-retinal a opsin mají díky enzymu retinal izomeráze vždy tendenci vracet se na rodopsin. Takto je zajištěno, že na světle existuje díky tomuto procesu neustále membránový potenciál a za tmy ne.



Bakteriorodopsin se nachází ve velkém množství v plasmatické membráně archebakterie Halobakterium halobium, která žije ve slaných močálech. Bakteriorodopsin je malý protein o cca 250 aminokyselinách, na jehož lysinový fragment se váže retinal. Bakteriorodopsin funguje jako membránový transportní protein, který pumpuje ionty H^+ ven z bakterie. Tak vytvářejí gradient koncentrace H^+ napříč membránou, který slouží jako zásobárna energie, která může být později využita k výrobě ATP. Tato činnost vyžaduje energii, kterou bakteriorodopsin získává přímo ze slunečního světla. Když retinal absorbuje foton, změní svůj tvar, což způsobí řadu malých změn konformace bakteriorodopsinu, který je zanořen do

lipidové dvojvrstvy a tyto změny vyústí v přenos jednoho H^+ z retinalu do okolí bakterie. Retinal se potom regeneruje přijetím H^+ z cytosolu a bakteriorodopsin se přitom vrátí do své původní konformace. Cyklus (19) se může opakovat. Celkovým výsledkem jednoho cyklu je přenos jednoho iontu H^+ ven z bakterie a snížení koncentrace H^+ v bakterii.



Fytochrom se nachází ve většině rostlin a velmi podobné molekuly lze najít v několika bakteriích. Fytochrom je protein, do něhož je kovalentně vázán chromofor tetrapyrol. Fytochrom je fotoreceptor, který rostliny používají pro detekci světla. Fytochrom v rostlině řídí denní rytmus, čas květenství, klíčení semen, růst semenáčku a syntézu chlorofylu. Díky své fotochromní reakci se fytochrom vyskytuje ve dvou konformačních formách. V neaktivní cis formě absorbuje krátkovlnné červené světlo s maximem při vlnové délce $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$. V aktivní trans formě absorbuje dlouhovlnné červené světlo s maximem při vlnové délce $\lambda_{\text{max}} = 730 \text{ nm}$. Rovnováha mezi aktivním a neaktivním fytochromem je tedy závislá na spektrálním složení světla dopadajícího na rostlinu. Fyziologické chování rostliny závisí více na podílu aktivní formy fytochromu než na jeho absolutním množství.

2.8. Fotochromismus v praxi

Fotochromní látky, které lze potenciálně použít v praxi, musí splňovat několik základních kritérií. Za prvé musí být dostatečně reakčně stabilní. Správný fotochromní systém musí být schopen mnohonásobného reversibilního cyklu, aniž by nastala jeho degradace. Rozpad fotochromního materiálu je také jeden z problémů, který znemožňuje širší jeho rozšíření a který dodnes není uspokojivě vyřešen. Za druhé by fotochromní látky neměly degradovat při výrobě. Výrobou se většinou rozumí zavádění fotochromních látek do polymerní vrstvy. Za třetí musí být teplotně stabilní v širokém rozsahu teplot.

V současnosti se fotochromní látky využívají ponejvíce do samozbarvovacích brýlí. Samozbarvující se brýle (*Obr. 3*) jsou brýle, jejichž čočky automaticky ztmavnou, jsou-li vystaveny expozici UV zářením a zpětně zesvětlají, je-li UV záření odstraněno. Tyto fotochromní čočky se dají rozdělit na skleněné a plastové.



Obr. 3: Fotochromní čočka v brýlích.

Skleněné fotochromní čočky obsahují ve své skleněné matici molekuly chloridu stříbrného a měďné ionty. Tyto malé částice sami o sobě světlo výrazně nerozptylují. Při expozici ultrafialovým zářením se současně měďné ionty zoxidují na měďnaté ionty a stříbrné ionty zredukuje na atomy stříbra, které zformují stříbrné koloidy. Měďnatý kation i koloidní stříbro absorbují ve viditelné oblasti spektra. Tato nerovnováha stavů trvá, dokud na sklo svítí UV záření. Po skončení expozice se systém vrátí do původního stavu. Skleněné fotochromní čočky byly vyvinuty firmou Corning v šedesátých letech dvacátého století. V případě skleněných fotochromních čoček při expozici závisí jejich optická hustota na jejich tloušťce, čímž vyvstává problém jak sladit dosažení potřebného ztmavnutí s lékařem předepsanou tloušťkou čočky.

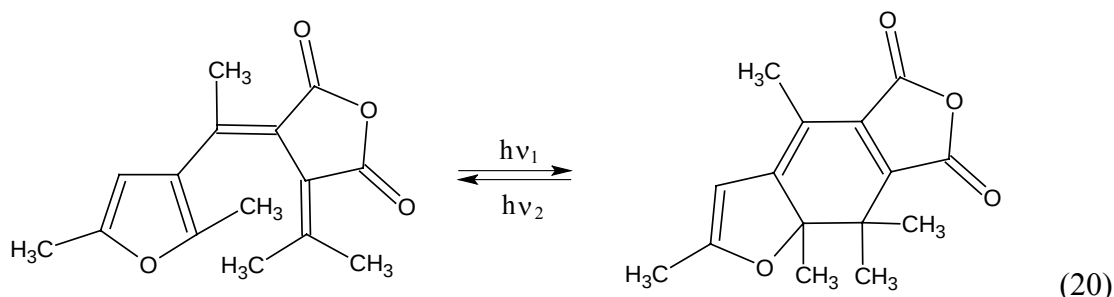
Plastové fotochromní čočky obsahují na své vnější straně plastové matrice do hloubky cca 150 μm organické fotochromní molekuly jako oxaziny a naftopyrany. Plastové fotochromní čočky byly vyvinuty firmou American Optical Corporation na začátku osmdesátých let dvacátého století a první komerční plastové fotochromní čočky byly uvedeny na trh firmou Transitions Optical v roce 1991.

V odpovědi na ultrafialové záření čočky obou typů výrazně ztmavnou do jedné minuty a v dalším mírném ztmavování pokračují po následujících padesát minut. Jakmile jsou odstraněny z ultrafialového záření, oba typy čoček zcela vyblednou do padesáti minut.

Vzhledem k tomu, že zpětná zesvětlující reakce je tepelný proces, fotochromní čočky při vyšších teplotách nedosáhnou takového ztmavení a v horkém počasí se již vůbec nedají použít. Samozbarvující se brýle jsou tedy vhodnější na hory než k moři.

Dále je možné použít fotochromní látky jako aktinometry. Aktinometr je chemický systém nebo fyzikální zařízení, které určuje počet fotonů v paprsku buď integrálně nebo za jednotku času. Aktinometry můžeme rozdělit na fyzikální a chemické. Chemický aktinometr v roztoku má výhodu nad fyzikálním aktinometrem v tom, že může být použit za podobných podmínek, jako probíhají studované reakce. Fotochromní aktinometr může být použit opakovaně, což vylučuje potřebu nového vzorku pro každé měření. Následující fotochromní sloučeniny jsou dostatečně termálně stabilní a splňují na ně kladené požadavky.

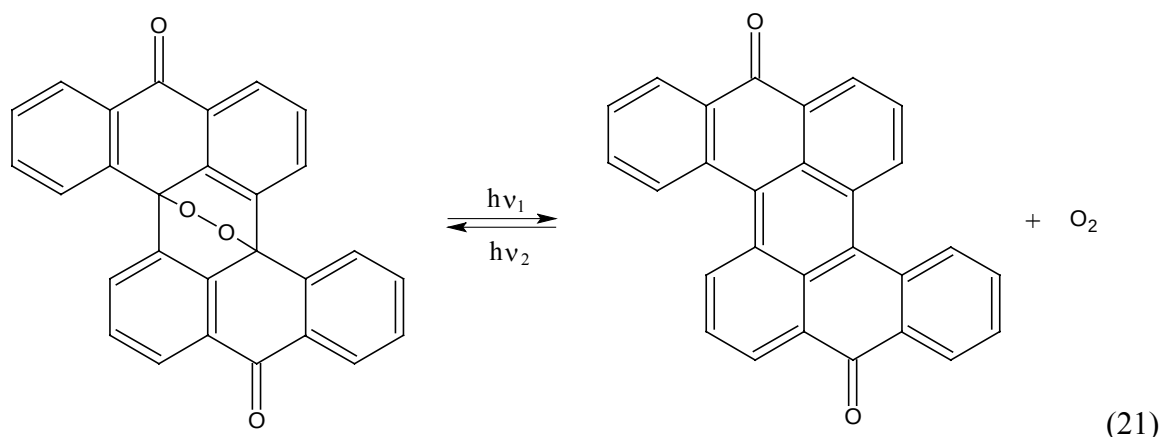
AberchromeTM540 (20) je dobře použitelný pro chemickou aktinometrii v rozsahu $\lambda_1 = 310$ až 370 nm, kde pracuje zbarvující reakce a $\lambda_2 = 435$ až 545 nm, kde pracuje odbarvující reakce. Z toho vyplývá, že je užitečný při 365 nm, kde se několik jiných aktinometrů nehodí. Kvantový výtěžek pro zbarvovací reakci je teplotně nezávislý v rozsahu od 5 do 55°C. Pokud se použije v toluenovém roztoku o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, může být použit opakovaně. Pokud je koncentrace toluenu nižší, kvantový výtěžek postupně klesá.



Azobenzen o koncentraci vyšší než $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ v methanolu je vhodný aktinometr v oblasti 254 až 334 nm. Absorpční spektra cis a trans izomerů se liší dostatečně pro vytvoření významných změn absorbance v průběhu fotoizomerizace.

Heterokoerdiantron endoperoxid (21) je vhodný aktinometr v oblasti $\lambda_1 = 248$ až 334 nm. Heterokoerdiantron endoperoxid se účinky tohoto záření λ_1 přemění na heterokoerdiantron a kyslík. Heterokoerdiantron se účinky slunečního světla λ_2 a kyslíku přemění zpět na

heterokoerdiantron endoperoxid. Heterokoerdiantron endoperoxid je bezbarvý. Heterokoerdiantron je červený. Mezi vlnovými délkami 253 až 302 nm jeho reakční účinnost nezávisí na vlnové délce ozáření.



V budoucnosti se s fotochromními látkami počítá pro optické ochranné látky, fotopřepínatelné biomateriály a při konstrukci molekulárních elektronických zařízení. Pro ně je ovšem déle nezbytné vyvinout fotochromní sloučeniny, které budou absorbovat v infračervené oblasti spektra, protože toto je oblast emise používaných laserových diod.

Optické ochranné látky jsou potencionálně použitelné pro ochrany lidských očí a optických senzorů před poškozujícími vlivy intenzivního zablesknutí záření. Ideální optická ochranná látka se stane ihned neprůhlednou, jakmile započne expozice a okamžitě zprůhlední, jakmile expozice skončí. Tento jev je způsoben excitací velmi velkých frakcí molekul ze základního stavu do excitovaného stavu, přičemž excitovaný stav absorbuje fotony mnohem intenzivněji než základní stav. Tento excitovaný stav může být buď S_1 nebo T_1 . Potenciální optické ochranné látky jsou fulereny, porfyriny, ftalocyaniny a směsné kovové klastry.

Fotopřepínatelné biomateriály jsou potencionální kombinace biomateriálů a fotochromních sloučenin a tvoří základ pro výrobu optoelektronických zařízení. Jako jejich příklad uvádím fotoreversibilní immunosensorovou elektrodu. Antigen zprovozňuje zlatou elektrodu, protože ta je takto modifikovaná jeho samosestavitelnou monobuněčnou vrstvou a ta pak v přítomnosti redoxní sondy vykazuje amperometrický signál. Shluk protilátek izoluje elektrodu před rozpuštěnou redoxní sondou, která pak nevykazuje amperometrický signál. Takového elektrody jsou následkem těsných shluků antigen-protilátka použitelné jen pro jednoduchou analýzu. Ovšem antigen může být chemicky modifikován fotochromní komponentou, která nebrání amperometrickému vycitění protilátky. Monobuněčná vrstva antigenu pak bude odchýlená fotoizomerizací z A na B a uvolní protilátku. Monobuněčná vrstva antigenu se regeneruje zpětnou fotoizomerizací z B do A. Další analýzy jsou tedy možné.

2.9. Absorpce záření

Při kontaktu světla a hmoty se může světlo od hmoty odrazit nebo může být hmotou absorbováno či může hmotou projít. Ze zákona zachování energie vyplývá, že intenzita záření dopadající na hmotu I_0 se rovná intenzitě záření od hmoty odražené I_R , intenzitě záření v hmotě absorbovaném I_A a intenzitě záření prošlé hmotou I_P podle níže uvedené rovnice (22). Pohlcuje-li látka světlo v celém spektru viditelného světla, jeví se jako černá. Propouští-li látka světlo v celém spektru viditelného světla, jeví se jako čirá. Odráží-li látka světlo v celém spektru viditelného světla, jeví se jako bílá.

$$I_R + I_A + I_P = I_0 \quad (22)$$

Látka může absorbovat pouze takové záření, které způsobí přechod z jedné energetické hladiny na druhou. Tuto absorpci popisuje Lambertův zákon (23), kde I značí intenzitu záření, l je světlem uražená vzdálenost a b je tak zvaný napierovský extinkční koeficient.

$$-\frac{dI}{I} = bdl \quad (23)$$

Pokud v místě vstupu světla do prostředí, kde l se rovná nule, intenzitu záření označíme I_0 , pak rovnici (23) lze převést na následující rovnici v přirozeném exponenciálním tvaru (24), dekadickém exponenciálním tvaru (25), přirozeném logaritmickém tvaru (26) a dekadickém logaritmickém tvaru (27), kde T_R je transmitance, A je absorbance a k_A je takzvaný lineární absorpční koeficient.

$$I = I_0 e^{-bl} \quad (24)$$

$$I = I_0 10^{-k_A l} \quad (25)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -bl = \ln T_R \quad (26)$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -k_A l = \log T_R = -A \quad (27)$$

Tento Lambertův zákon (27) lze upravit na Lambert-Beerův zákon (28), kde c je molární koncentrace a ε je extinkční absorpční koeficient, protože Beer zjistil, že lineární absorpční koeficient vzrůstá lineárně s koncentrací rozpuštěné látky.

$$-\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cl = -\log T_R = A \quad (28)$$

Lambert-Beerův zákon platí pouze pro zředěné roztoky a přísně monochromatické záření. Zde je totiž absorbance roztoku přímo úměrná počtu absorbujících částic a závislost absorbance na koncentraci je pak přímka. Lambert-Beerův zákon platí jak v homogenních tak v heterogenních systémech, ale neplatí v koloidních systémech. Koloidní systémy totiž záření silně difuzně rozptylují.

Závislosti absorbance, transmitance, dekadického logaritmu absorbance, extinkčního absorpčního koeficientu či dekadického logaritmu extinkčního absorpčního koeficientu na vlnové délce jsou kvalitativní charakteristikou látky. Pro její charakterizaci vyhodnocujeme průběh, počet a polohy absorpčních maxim a minim ve spektru. Oblasti těchto extrémních bodů odpovídají oblastem charakteristických přechodů v molekule. Tvar závislosti dekadického logaritmu extinkčního absorpčního koeficientu na vlnové délce je nezávislý na koncentraci a délce kyvety. Jednotlivé křivky jsou pouze posunuty po ose y . Takovéto křivky jsou sestaveny do atlasů absorpčních spekter.

Větší počet extrémních bodů ve spektru je důsledek přítomnosti většího počtu elektronových přechodů v molekule, přítomnosti většího počtu strukturních forem molekuly či přítomnosti většího počtu látek ve směsi. V přítomnosti většího počtu absorbujících látek,

kteřé spolu nereagují, je výsledná absorbance zpravidla součet absorbancí jednotlivých komponent ve směsi, což se nazývá princip aditivity absorbancí [4].

2.10. Fluorescence záření

Luminiscence je samovolné záření obvykle pevných či kapalných látek, které vzniká jako přebytek záření tělesa nad úroveň jeho tepelného záření v dané spektrální oblasti při dané teplotě, přičemž toto záření má určitou dobu doznívání a proto trvá i po skončení budícího účinku.

Podle budícího účinku můžeme rozlišit různé druhy luminiscence jako fotoluminiscence, elektroluminiscence, katodoluminiscence, chemoluminiscence, termoluminiscence, radioluminiscence, triboluminiscence či sonoluminiscence. Dále se zaměříme pouze na fotoluminiscenci.

Fotoluminiscence je jev, kdy látka emituje záření jako důsledek absorpce jiného záření. Fotoluminiscence se řídí Stokesovým zákonem, který říká, že emisní spektrum je posunuté k delším vlnovým délkám oproti excitačnímu spektru a že emisní a excitační spektra jsou navzájem symetrická. Ztráta části energie je důsledkem ztráty energie do vibračních pohybů. Je-li molekula dostatečně velká, pak její excitované vibrační podhladinu jen málo liší oproti základním vibračním podhladinám. Symetrie emisních a excitačních spekter je důsledkem této podobné vibrační struktury základních a excitovaných podhladin.

U anorganických látek je fotoluminiscence vzácná. Zde se vyskytuje například u solí vzácných zemin jako uranuly a thallia. U organických látek je fotoluminiscence častější. Zde se vyskytuje nejčastěji a nejintenzivněji u sloučenin s aromatickými cykly. Fotoluminiscence je citlivá na pH, polaritu, teplotu, přítomnost oxidačních činidel a zhasadel. Fotoluminiscenci lze dále rozdělit na fluorescenci, fosforescenci, zbržděnou fluorescenci a rezonanční fluorescenci.

Fluorescence je zářivý přechod na nižší energetický stav se stejnou multiplicitou. U většiny víceatomových organických molekul se jedná o přechod z hladiny S_1 na hladinu S_0 . Rychlostní konstanta tohoto procesu se pohybuje v řádech 10^6 až 10^9 s⁻¹.

Fosforescence je zářivý přechod na nižší energetický stav s rozdílnou multiplicitou. Většinou jde o přechod z hladiny T_1 na hladinu S_0 . Fosforescence je díky spinově zakázanému procesu mnohem pomalejší než fluorescence. Rychlostní konstanta tohoto procesu se pohybuje v řádech 10^{-6} s⁻¹ až několika hodin.

Zbržděná fluorescence je složitý vícestupňový proces, který se může uskutečňovat vícerymi mechanismy jako například triplet-tripletová anihilace a termicky aktivovaná zbržděná fluorescence.

Rezonanční fluorescence je speciální typ fluorescence, který se dá pozorovat jen u atomů a jednoduchých molekul v plynné fázi při nízkých tlacích, kdy doba mezi srážkami je delší než doba života částice v excitovaném stavu. Protože pravděpodobnost srážky částic je zde velmi malá, částice nemůže měnit svůj vibrační stav vibrační relaxací a vlnová délka emitovaného záření je stejná jako vlnová délka absorbovaného záření.

Dále se zaměříme pouze na fluorescenci, neboť pouze tu jsme používali. Mírou účinnosti fluorescence je kvantový výtěžek fluorescence Φ_{kv} (29) a energetický výtěžek fluorescence Φ_{erg} (30), kde N_{em} je počet emitovaných fotonů, N_{ex} je počet excitujících fotonů, E_{em} je energie emitujícího záření, E_{ex} je energie excitujícího záření, ν_{em} je frekvence emitovaných fotonů, ν_{ex} je frekvence excitujících fotonů, I_{ex} je intenzita excitujícího záření a F je intenzita fluorescence. Jejich vzájemný vztah popisuje následující vzorec (31).

$$\Phi_{kv} = \frac{N_{em}}{N_{ex}} = \frac{F}{I_{ex}} \leq 1 \quad (29)$$

$$\Phi_{\text{erg}} = \frac{E_{\text{em}}}{E_{\text{ex}}} = \frac{h\nu_{\text{em}} N_{\text{em}}}{h\nu_{\text{ex}} N_{\text{ex}}} < 1 \quad (30)$$

$$\Phi_{\text{erg}} = \frac{\nu_{\text{em}}}{\nu_{\text{ex}}} \Phi_{\text{kv}} \quad (31)$$

Při klasické Stokesovské fluorescence je frekvence excitujícího záření vyšší než frekvence emitujícího záření a kvantový výtěžek fluorescence je vyšší než energetický výtěžek fluorescence. Do určité vlnové délky kvantový výtěžek fluorescence nezávisí na vlnové délce. Od určité vlnové délky se začínají excitací a emisní spektra překrývat a pak je část emitovaného záření znovu absorbována. Kvantový výtěžek závisí nepřímo na teplotě, kvůli samozhášení od určité koncentrace na koncentraci a na přítomnosti cizích iontů a molekul.

Závislost intenzity fluorescence na koncentraci, pokud nedochází ke zhášení, je dána následujícím vzorcem (32), kde F je intenzita fluorescence, I_0 je intenzita primárního záření, $\Phi_{\text{kv}0}$ je kvantový výtěžek bez zhášení, d je tloušťka vrstvy a c je molární koncentrace. Pro malé koncentrace je závislost lineární a tudíž je vhodná pro analytické využití. Při vyšších koncentracích dochází k samozhášení.

$$F = 2,303 I_0 \Phi_{\text{kv}0} \varepsilon c d \quad (32)$$

Samozhášení je jev, kdy od určité koncentrace c_0 dochází k poklesu kvantového výtěžku podle následující rovnice (33), kde c_0 je prahová koncentrace, od níž počíná samozhášení, c je aktuální koncentrace fluorescenční látky v rozpouštědle, k_v je konstanta závislá na fluorescenční látce, rozpouštědle atd., $\Phi_{\text{kv}0}$ je kvantový výtěžek bez zhášení a Φ_{kv} je kvantový výtěžek se samozhášením. Samozhášení je důsledek srážek excitovaných molekul fluorescenční látky s ostatními molekulami v koncentrovaných roztocích. Výsledná intenzita fluorescence je pak dána následujícím vzorcem (34).

$$\Phi_{\text{kv}} = 2,303 \Phi_{\text{kv}0} 10^{-k_v (c - c_0)} \quad (33)$$

$$F = I_0 \Phi_{\text{kv}} (1 - 10^{-\varepsilon c d}) 10^{k_v (c - c_0)} \quad (34)$$

Zhášení vlivem cizích iontů a dipólů je jev, kdy kvantový výtěžek fluorescence a intenzita fluorescence jsou snižovány v důsledku srážek excitovaných molekul fluorescenční látky s molekulami zhášedla. Pokles kvantového výtěžku a intenzity fluorescence vlivem cizích iontů a dipólů popisuje Stern-Volmerův vztah (35), kde Φ_{kv} je kvantový výtěžek fluorescence v přítomnosti cizích iontů, F je intenzita fluorescence v roztoku se zhášedlem, F_0 je intenzita fluorescence v roztoku bez zhášedla, c je koncentrace zhášedla, p je pravděpodobnost zhášení při srážce excitované molekuly a zhášedla a z je doba trvání excitovaného stavu. Míra zhášení u aniontů od největšího po nejmenší sleduje řadu: jodidy, thiokyanidy, bromidy, chloridy, šřavelany, octany, sírany, dusičnany a fluoridy. Míra zhášení u aniontů roste s rostoucí polarizovatelností a rostoucí kovalentní charakteristikou. Míra zhášení u kationtů od největšího po nejmenší sleduje řadu: chromitý, měďnatý, železitý, nikelnatý, kobaltnatý a železnatý.

$$\frac{1}{\Phi_{\text{kv}}} = \frac{F_0}{F} = 1 + k_{\text{sv}} c = 1 + pz \quad (35)$$

Při zhášení vlivem cizích iontů musí dojít k přenosu energie. V naší práci se jedná vždy o singlet-singlet transfer, kdy donor v excitovaném singletním stavu S_1 interaguje s akceptorem v základním singletním stavu S_0 za vzniku donoru v základním singletním stavu S_0 a akceptoru v excitovaném singletním stavu S_1 . Může také nastat situace triplet-singlet transferu, kdy donor v excitovaném tripletním stavu T_1 interaguje s akceptorem v základním singletním stavu S_0 za vzniku donoru v základním singletním stavu S_0 a akceptoru v excitovaném singletním stavu S_1 . Síla interakce je běžně vyjadřována ve veličině kritický poloměr R_0 , což je vzdálenost donoru a akceptoru, při které je pravděpodobnost přenosu energie 50%. Teorie přenosu energie byla původně vyvinuta Föstem. Podle Föstrovy teorie je kritický poloměr R_0 vyjádřen následujícím vzorcem (36), kde κ je bezrozměrný orientační faktor, Φ_{kv0} je kvantový výtěžek fluorescence donoru bez přenosu energie, n je index lomu prostředí a J je překryvový integrál. Překryvový integrál je vyjádřen následujícím vzorcem (37), kde f_D je emisní spektrum donoru znormalizované na plochu rovnu jedné a ε_A je molární extinkční koeficient akceptoru. Oboje f_D i ε_A jsou závislé na vlnovém čísle $\bar{\nu}$, což je převrácená hodnota vlnové délky λ .

$$R_0^6 = 8,8 \times 10^{-25} \frac{\kappa^2 \Phi_{kv0} J}{n^4} \quad (36)$$

$$J = \int \frac{f_D(\bar{\nu}) \varepsilon_A(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu} \quad (37)$$

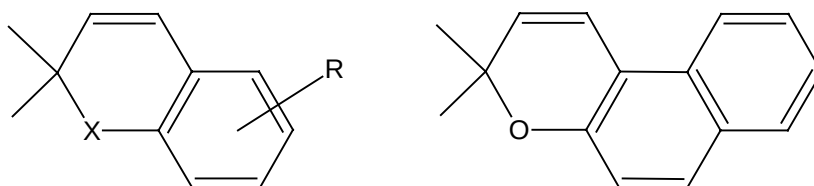
Účinnost přenosu energie EF je dána následujícím vztahem (38), kde Φ_D je kvantový výtěžek fluorescence donoru bez přenosu energie, Φ_{DA} je kvantový výtěžek fluorescence donoru s přenosem energie, t_D je doba existence donoru v excitovaném singletním stavu S_1 bez přenosu energie, t_{DA} je doba existence donoru v excitovaném singletním stavu S_1 s přenosem energie, R je vzdálenost donoru a akceptoru a R_0 je kritický poloměr podle Föstrovy teorie [5].

$$EF = \frac{\Phi_D - \Phi_{DA}}{\Phi_D} = \frac{t_D - t_{DA}}{t_D} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad (38)$$

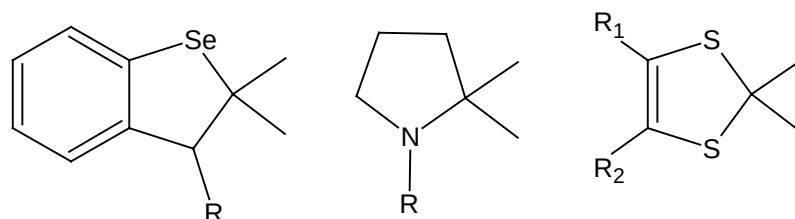
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Spiropyran

Spiropyrany jsou skupina molekul, které mají dvě heterocyklické poloviny, které jsou spojeny společným tetraedrickým sp^3 spiro-uhlíkem. Tyto dvě poloviny jsou orientovány do navzájem kolmých rovin. Pravé poloviny molekul spiropyranů (Obr. 4) jsou tvořeny vždy buď benzopyranem či benzonaftalenem. Levé poloviny jsou pak tvořeny různými monoheteroatomickými či biheteroatomickými nasycenými azaheterocykly. Levé poloviny molekul spiropyranů (Obr. 5) jsou tedy variabilní. Různé spiropyrany se liší strukturou svých levých polovin a různými substituenty na pravé i levé polovině. Fotochromismus konkrétního spiropyranu závisí na jeho struktuře, rozpouštědle a teplotě [6].

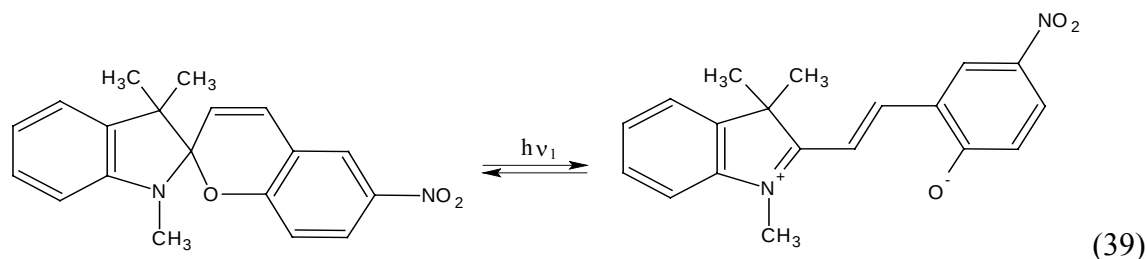


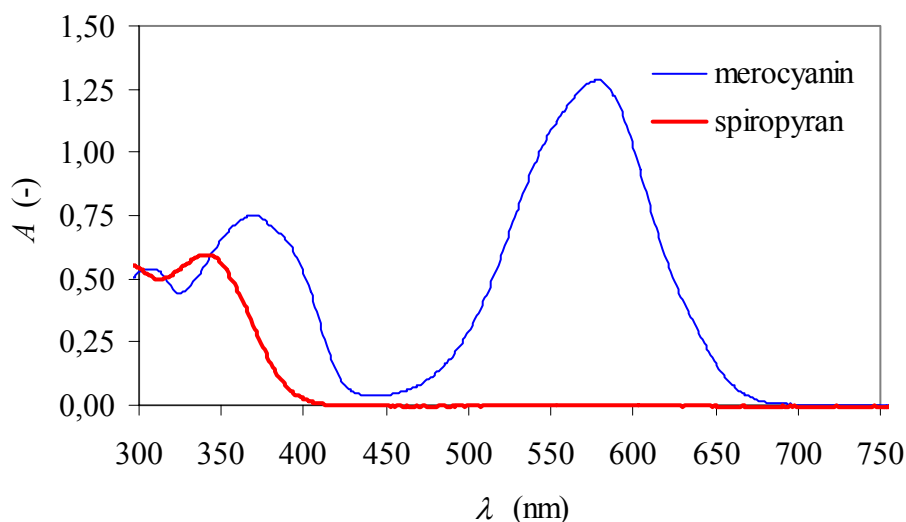
Obr. 4: Možné levé části spiropyranů. *X* značí kyslík neb síru. *R* značí vodík či dusitanovou skupinu.



Obr. 5: Některé možné pravé části spiropyranů.

Následující molekula (39) je spiropyran použitý v našem experimentu studia kinetiky a zhášení fluorescence polymerů. Jeho systematický název je 1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2*H*-1-benzopyran-2,2'-(2*H*)-indolin] a CAS číslo má 1498-88-0. Bod tání má 179 °C. Nitroskupina v poloze 6 jí dává polaritu, zvyšuje výtěžek její fotochromní reakce a zlepšuje její fotochromní vlastnosti. Na tuto látku se vztahují R věty 36, 37 a 38 a S věty 26 až 37 a 39. Látka byla zakoupena u firmy sigma-aldrich.





Obr. 6: Rozdílná absorpční spektra spiropyranové a merocyaninové formy v polymetyl-metakrylátu.

Konfigurace A u spiropyranu se nazývá spiroforma či spiropyranová forma. Spiroforma je uzavřená forma spiropyranu (39). V surové podobě je to žlutý prášek. V roztoku je bezbarvý až mírně nažloutlý. Spiroforma absorbuje záření z ultrafialové oblasti spektra, kde její absorpční maxima jsou v okolí vlnových délek 250 nm a 390 nm. Po ozáření spiroformy UV zářením se roztáhne vazba mezi spiro-uhlíkem a kyslíkem, kruh se rozevře, umožní se rotace kolem jednoduché vazby a vznikne meroforma (Obr. 6) [7] [8].

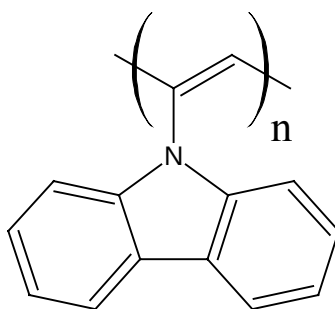
Konfigurace B u spiropyranu se nazývá meroforma či merocyaninová forma. Meroforma je otevřená forma spiropyranu. Merocyaninová forma má absorpční maximum v oblasti 585 nm, z čehož vyplývá její modré zbarvení. Tento posun k vyšším vlnovým délkám oproti spiroformě je zapříčiněn konjugovaným systémem v meroformě. Protože se ve struktuře merocyaninové formy vyskytují separované náboje ve velké vzdálenosti od sebe, má merocyanin velký dipólový moment. Jeho přesná velikost závisí na okolí. Vlastnosti merocyaninové formy jsou obecně silně ovlivňovány prostředím. Protože kolem rozvinuté vazby je umožněna volná rotace a protože v molekule existují tři centra izomerace, je známo osm možných merocyaninových izomerních konfigurací, z nichž jsou však pouze čtyři stálé. Čtyři stálé izomery jsou trans-trans-trans, cis-trans-cis, trans-trans-cis a cis-trans-trans konfigurace. Nejstabilnější z nich je trans-trans-cis konfigurace. Meroforma není příliš stabilní a samovolně přechází na spiroformu. Čím je vyšší teplota, čím více na ní dopadá viditelného záření a čím je okolí polárnější, tím rychleji přechází meroforma na spiroformu [9].

3.2. Použité polymery

Fotochromní reakce spiropyranu byla zkoumána ve vzorcích, kde spiropyran byl dopován do polymerních matic buď poly(N-vinylkarbazolu) nebo poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-fenylvinylenu]. V obou případech se jedná o organické polovodivé polymery. Vodivost jim zaručuje konjugace dvojných vazeb. MDMO-PPV stejně jako spiropyran byl zakoupen u firmy sigma-aldrich.

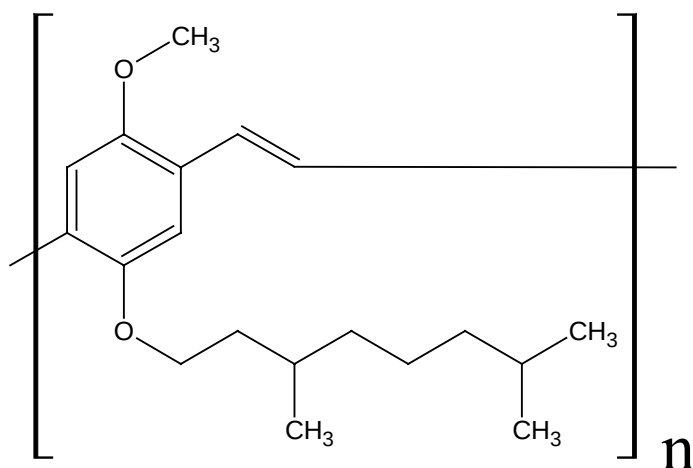
Poly(N-vinylkarbazol) (Obr. 7) má zkratku PVK a CAS číslo 25067-59-8. Je lineární polymer. V surovém stavu je to průhledný a velmi slabě žlutý prášek. Bod měknutí má nad 175°C. Bod skelného přechodu má 200°C. Bod tání má nad 300°C. Hustotu má 1,2 g/ml. Index lomu při 20°C má 1,696. Jeho střední molární hmotnost se pohybuje v řádech desítek tisíc g/mol. Nerozpouští se v alkoholech, esterech, ketonech, tetrachlormetanu a alifatických

uhlovodících. Rozpouští se v aromatických uhlovodících, chloroformu, chlorbenzenu, dichlormetanu a tetrahydrofuranu.



Obr. 7: Konstituční jednotka PVK.

Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-fenylenvinylen] (Obr. 8) má zkratku MDMO-PPV a CAS číslo 177716-59-5. Je to taktéž lineární polymer, který je odvozen od poly[para-fenylenvinylenu]. V surovém stavu je to červený prášek. Výrobce mu udává střední molární hmotnost 86 000 g/mol. Vykazuje silnou fluorescenci. Maximum fluorescence má v toluenu na 555 nm. Rozpouští se v toluenu, xylenu, tetrahydroxyfuranu, chloroformu, chlorbenzenu a cyklohexanonu [10].



Obr. 8: Konstituční jednotka MDMO-PPV.

3.3. Příprava vzorků

Naše vzorky byly zaprvé roztoky chloroformu s různými koncentracemi MDMO-PPV, zadruhé roztoky chloroformu s různými koncentracemi spiropyranu a konstantní koncentrací MDMO-PPV, zatřetí pevné tenké vrstvy MDMO-PPV dopované různými koncentracemi spiropyranu a začtvrté pevné tenké vrstvy PVK dopované konstantní koncentrací spiropyranu.

Roztoky chloroformu s různými koncentracemi MDMO-PPV byly používány pro zjištění kvantového výtěžku fluorescence MDMO-PPV. Připraveny byly jednoduše rozpuštěním určitého množství MDMO-PPV v chloroformu a naředěním tohoto zásobního roztoku. Koncentrace MDMO-PPV v chloroformu tak byly $1,31 \cdot 10^{-9}$, $4,58 \cdot 10^{-9}$, $7,85 \cdot 10^{-9}$, $1,11 \cdot 10^{-8}$, $1,44 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

Roztoky chloroformu s různými koncentracemi spiropyranu a konstantní koncentrací MDMO-PPV byly používány na studium zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem v roztoku. Připraveny byly následovně. Nejprve jsme připravili dva zásobní roztoky. Jeden

roztok chloroformu s určitou koncentrací MDMO-PPV a určitou koncentrací spiropyranu. Druhý roztok chloroformu s tou samou koncentrací MDMO-PPV a bez spiropyranu. Jejich rozředěním do vialek v různých poměrech získáme požadované roztoky se stejnou koncentrací MDMO-PPV a proměnnou koncentrací spiropyranu. Konstantní koncentrace MDMO-PPV byla $1,7441 \cdot 10^{-6}$ mol/l a proměnná koncentrace spiropyranu v roztocích pak byla 0,000248, 0,000217, 0,000186, 0,000155, 0,000124 a 0,000093 mol/l.

Pevné tenké vrstvy MDMO-PPV dopované různými koncentracemi spiropyranu byly používány na studium zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem v pevné fázi. Pro jejich přípravu si souběžně musíme připravit roztoky a podložky. Příprava roztoků je zcela analogická jako v předchozím případě s těmi rozdíly, že jako rozpouštědlo místo chloroformu používáme směs chloroform:toluen v poměru 7:3 a že koncentrace jsou vyšší. Souběžně si musíme připravit křemenné podložky jeden krát jeden centimetr. Podložky byla zběžně omyty v chloroformu, dále čištěna ultrazvukem 15 minut v destilované vodě s tenzidem, dále čištěny ultrazvukem 15 minut v destilované vodě, dále čištěny ultrazvukem 15 minut v acetonu a nakonec čištěny ultrazvukem 15 minut chloroformu. Z těchto roztoků a podložek byly připraveny tenké vrstvy pomocí metody spin-coating. Na rotační desku se položila podložka, zapnula se vývěva, na podložku se nanese 100 μ l daného roztoku, rotační deska se přikryla a zapnula se rotace s předem nastavenou rychlostí 1000 RPM na jednu minutu. Bylo vyzkoušeno, že nižší rychlost nelze používat, neboť pak vrstva není homogenní. Během rotace toluen s chloroformem odtékají a MDMO-PPV se spiropyranem se rovnoměrně rozprostře na podložce. Po nanesení se podložky z nenanesené strany očistí a na této straně se popíše na roh tak, aby každá podložka měla své nezaměnitelné označení. Hmotnostní zlomky spiropyranu v matrici MDMO-PPV byly 1,53, 3,06, 6,12, 10,61, 15,34 a 19,87 %.

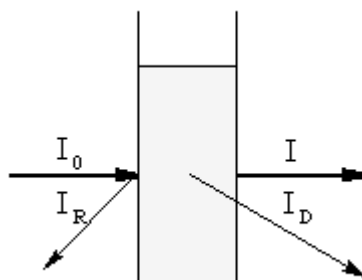
Pevné tenké vrstvy PVK dopované vždy deseti hmotnostními procenty spiropyranu se používaly k určení aktivační energie zpětné fotochromní reakce spiropyranu v této polymerní matrici. Zde jsou všechny vzorky stejné, takže jsme připravili jenom jeden zásobní roztok určitého množství spiropyranu a určitého množství PVK ve směsi chloroform:toluen v poměru 7:3. Dále je jejich příprava metodou spin-coating stejná jako příprava pevných tenkých vrstev MDMO-PPV dopovaných různými koncentracemi spiropyranu.

3.4. Spektrofotometrie

Molekulová absorpční spektrofotometrie ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra je klasická metoda analytické chemie, která se značí zkratkou UV-VIS spektrometrie. Její princip spočívá v interakci vzorku a záření, kdy se sleduje oslabení vystupujícího záření v porovnání se vstupujícím zářením. Vstupující záření excituje molekuly vzorku ze základního stavu S_0 do excitovaných stavů S_1 až S_n . Ty v těchto excitovaných stavech setrvávají přibližně 10^{-8} s. Potom se vrací nezářivě do základního stavu S_0 . V klasickém uspořádání UV-VIS spektrofotometrie se tedy absorbovaná energie zpětně nevyzařuje, ale zvýší kinetickou energii molekul. Tok vstupujícího záření není nikdy tak vysoký, aby vyexcitoval všechny částice do excitovaného stavu.

Interakce molekul se zářením (*Obr. 9*) tedy probíhá podle následujícího vzorce (40), kde I_0 je intenzita primárního záření, I_A je intenzita absorbovaného záření, I je intenzita propuštěného záření, I_D je intenzita difuzně rozptýleného záření a I_R je intenzita od kyvety odraženého záření. Pro spolehlivé měření je zapotřebí, aby difuzní rozptyl, odraz od stěn kyvety a luminiscence byly zanedbatelné.

$$I_0 = I_D + I_R + I_A + I \quad (40)$$



Obr. 9: Interakce záření s roztokem v kyvetě.

V UV-VIS spektrofotometrii se měří veličiny transmitance T_R (41), která nabývá hodnot od nuly do jedné, absorptance α_R (42), která nabývá hodnot od nuly do sta a absorbance A (43), která nabývá hodnot od nuly do nekonečna. Při našem experimentu byla zaznamenávána výlučně absorbance. Běžně dosažitelná oblast absorbance je 0,01 až 1,1. Ty nejlepší spektrofotometry s minimálním rozptylem záření a stabilní funkcí zdroje dosáhnou s únosnou chybou absorbanci až 3.

$$T_R = \frac{I}{I_0} \quad (41)$$

$$\alpha_R = 100 - 100T_R \quad (42)$$

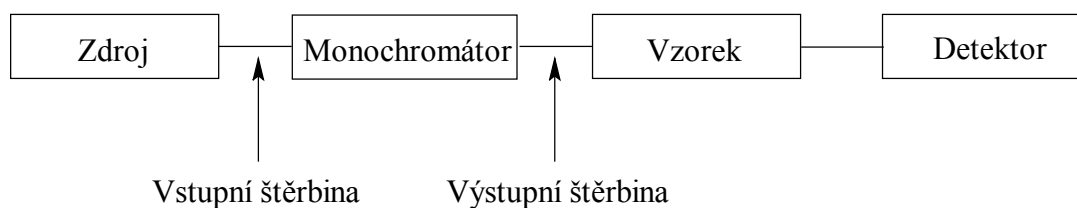
$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T_R \quad (43)$$

Tyto veličiny lze odvodit z veličin tok záření Φ_R (44), intenzita záření I (45), zářivá energie Q_R , čas t a prostorový úhel Θ .

$$\Phi_R = \frac{dQ_R}{dt} \quad (44)$$

$$I = \frac{d\Phi_R}{d\Theta} \quad (45)$$

Základní instrumentace pro UV-VIS spektrometrii jsou spektrofotometry. Ty se skládají ze zdroje záření, monochromátoru, držáku na vzorek a detektoru (Obr. 10). Jako zdroje záření se pro viditelnou oblast používají wolframové lampy a vodíkové lampy a pro ultrafialovou oblast deuteriové lampy a xenonové výbojky. Jako monochromátory se používají filtry, hranoly a optické mřížky. Kyvety na vzorek mohou být pro viditelnou oblast plastové, ale pro ultrafialovou oblast již musí být z křemenného skla. Jako detektory se používají fotobuňky, křemíkové diody a fotonásobiče. My jsme používali jednopaprskový spektrofotometr Cary 50 od firmy Varian [4].



Obr. 10: Uspořádání spektrofotometru.

3.5. Spektrofluorimetrie

Nejběžnější metody pro měření fluorescence jsou spektrofluorimetrie, fluorescenční mikroskopie a fluorescenční skenování. Námí používaná spektrofluorimetrie je klasická metoda analytické chemie. Její princip spočívá v tom, že molekuly vzorku se nejprve vyexcitují primárním excitačním zářením ze základního singletního stavu S_0 do excitovaného singletního stavu S_1 až S_n a při zpětném přechodu se část absorbované energie sekundárně emisně vyzáří.

Účinnost fluorescence, jak již bylo řečeno v kapitole 2.10., je dána kvantovým výtěžkem. Pro měření kvantových výtěžků jsme používali srovnávací metodu podle Williamse. Její základní vztah byl následující (46), kde Φ_{kv} je kvantový výtěžek vzorku, Φ_{kvR} je kvantový výtěžek standardu, $Grad$ je směrnice závislosti integrované intenzity fluorescence vzorku na absorbanci vzorku, $Grad_R$ je směrnice závislosti integrované intenzity fluorescence standardu na absorbanci standardu, n je index lomu rozpouštědla vzorku a n_R je index lomu rozpouštědla standardu. Jako standard jsme používali fluorescein s kvantovým výtěžkem $\Phi_{kvR} = 0,98$. Jako rozpouštědlo našich vzorků jsme používali chloroform s $n = 1,45$. Jako rozpouštědlo fluoresceinu jsme používali etanol s $n_R = 1,361$. Pro měření musí být stejná kyveta pro fluorescenční měření roztoků vzorku i standardu, stejné štěrby pro měření fluorescence i absorbance, spektrálně čistá rozpouštědla, absorbance roztoků v kyvetě délky 1 cm pod 0,05, stejná excitační vlnová délka pro standard i vzorek a stejná nebo velmi blízké emisní vlnové délky standardu i vzorku [11].

$$\Phi_{kv} = \Phi_{kvR} \frac{Grad}{Grad_R} \frac{n^2}{n_R^2} \quad (46)$$

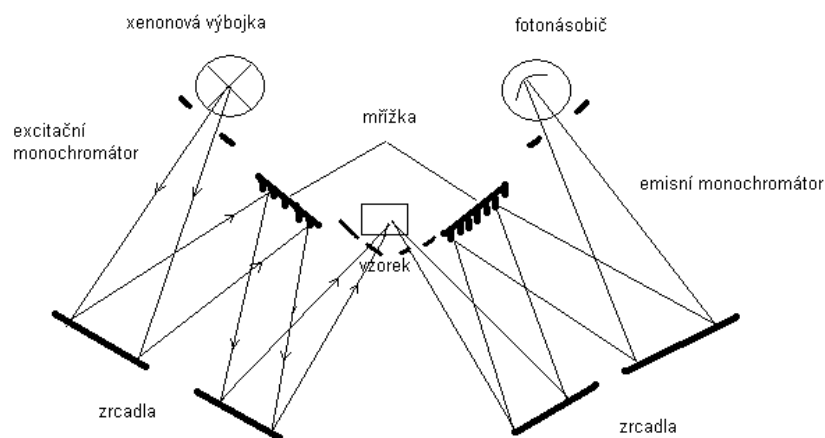
Vlastní provedení fluorescenčního měření spočívá pro emisní spektra v měření závislosti intenzity fluorescence na proměnné emisní vlnové délce měněné emisním monochromátorem při konstantní excitační vlnové délce nastavené na excitačním monochromátoru nebo pro excitační spektra v měření závislosti intenzity fluorescence na proměnné excitační vlnové délce měněné excitačním monochromátorem při konstantní emisní vlnové délce nastavené na emisním monochromátoru. Emisní spektrum může být získáno kteroukoli vlnovou délkou v oblasti excitačního spektra, pouze výtěžek fluorescence je jiný. Měření zpravidla provádíme a vyhodnocujeme při excitačních a emisních vlnových délkách, kde leží maxima excitace a emise. Pro zvýšení efektu můžeme excitovat vzorek v celém rozsahu jeho excitačních vlnových délek.

Excitační a emisní spektra jsou symetrická a mohou se částečně překrývat. Excitační spektrum leží v kratkovlnnější oblasti, emisní spektrum v dlouhovlnnější oblasti. Excitační spektrum je v podstatě zjednodušené absorpční spektrum, protože jen některá absorpční maxima jsou fluorescenčně aktivní.

Metoda spektrofluorimetrie využívá jako své základní instrumentace spektrofluorimetru. Spektrofluorimetr se skládá ze zdroje záření, excitačního monochromátoru, excitační štěrby, držáku vzorků, emisní štěrby, emisního monochromátoru a detektoru. Fluorescence se

zpravidla pozoruje pod úhlem 90° či 45° vůči primárnímu paprsku, aby primární záření procházející kyvetou nenarušovalo měření fluorescence. Jako zdrojů záření se používá xenonových výbojek či laserů. Jako monochromátory se používají mřížky. Excitační a emisní monochromátory musí mít na sobě nezávislý pohon. Jako detektorů se používá fotonásobičů s měnitelnou citlivostí. Fotonásobič pracuje na principu vnějšího fotoelektrického jevu. Intenzita jeho odezvy exponenciálně vzrůstá s velikostí přiloženého napětí.

V našem případě byl k měření využíván jednopaprskový spektrofleurimetr Aminco Bowman Series 2 (*Obr. 11*). Jako zdroj záření je v něm použita xenonová výbojka. Z tohoto záření se na excitačním monochromátoru vyseparuje požadovaná konstantní excitační vlnová délka, neboť v našem případě byly měřeny pouze emisní spektra. Tento excitační paprsek vstupuje přes excitační štěrbinu do kyvety se vzorkem. Zde vyvolá fluorescenční emisi. Emisní štěrbinu je v pravém úhlu vůči excitační štěrbině. Tento emisní paprsek jde přes emisní štěrbinu na emisní monochromátor. Ten postupně separuje požadované emisní vlnové délky. Tento z hlediska vlnových délek vyseparovaný paprsek jde do fotonásobiče, kde je signál relativně vyhodnocen.



Obr. 11: Jednopaprskový spektrofleurimetr Aminco Bowman Series 2.

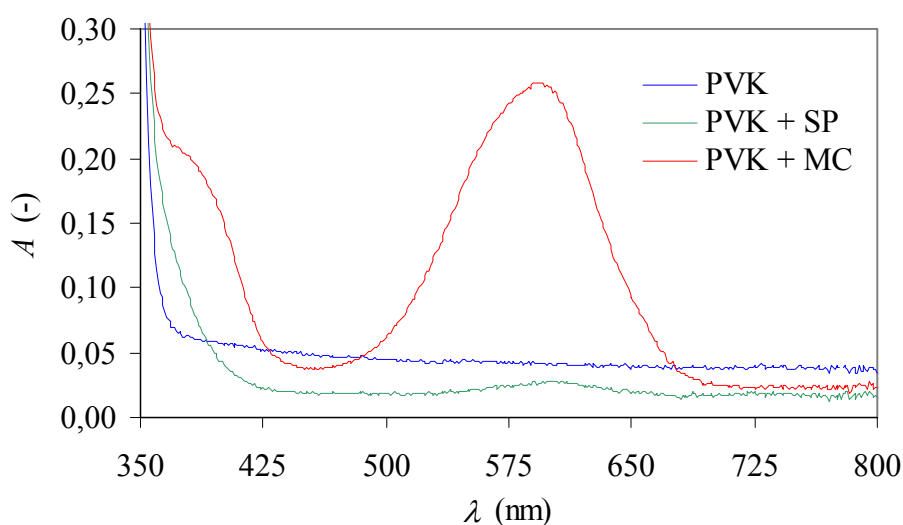
Reprodukovatelnost měření spektrofleurimetrie je horší než reprodukovatelnost UV-VIS spektrofotometrie, ale důkazuschopnost je minimálně o řád vyšší [4].

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Studium kinetiky zpětné fotochromní reakce spiropyranu v PVK

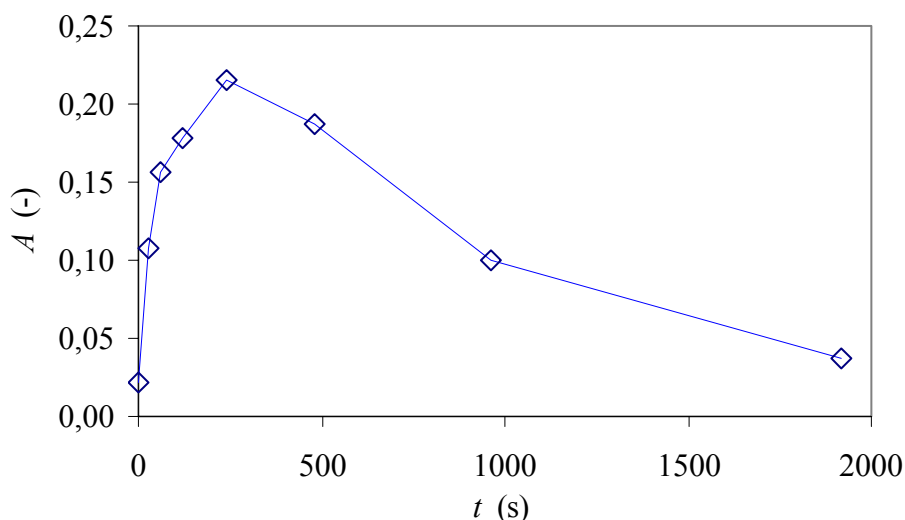
V rámci diplomové práce jsme zkoumali kinetiku zpětné fotochromní reakce spiropyranu v polymerní matrici PVK. Za tímto účelem byly připraveny vzorky tenkých vrstev polymeru PVK dopovaného deseti hmotnostními procenty spiropyranu na křemenných podložkách.

Polymerní matrice PVK má tu výhodu, že neabsorbuje v oblasti absorpce merocyaninu. Přidáme-li do této polymerní matrice spiropyran, její absorpční spektrum se v oblasti viditelného regionu téměř nezmění. Konvertujeme-li tento spiropyran na merocyanin, objeví se silná absorpce v oblasti 560 nm (*Obr. 12*).



Obr. 12: Absorpční spektrum PVK, PVK se spiropyranem a PVK se merocyaninem.

Kinetika zpětné fotochromní reakce těchto vzorků byla zkoumána spektrofotometricky. Bylo provedeno měření, aby se zjistilo, po jakou dobu je nejlepší vzorky ozařovat. Jeden vzorek byl ozařován po přesně definovaných intervalech xenonovou výbojkou s optickým filtrem (360 ± 10) nm a vždy jsme proměřili jeho absorpční spektrum od 800 nm do 200 nm. Absorpční spektra byla korigována na absorbanci podložky křemenného skla stejné tloušťky. Jako ideální doba se ukázala 30 s, neboť fotochromní konverze je úplná a degradace polymerní matrice únosná (*Obr. 13*).

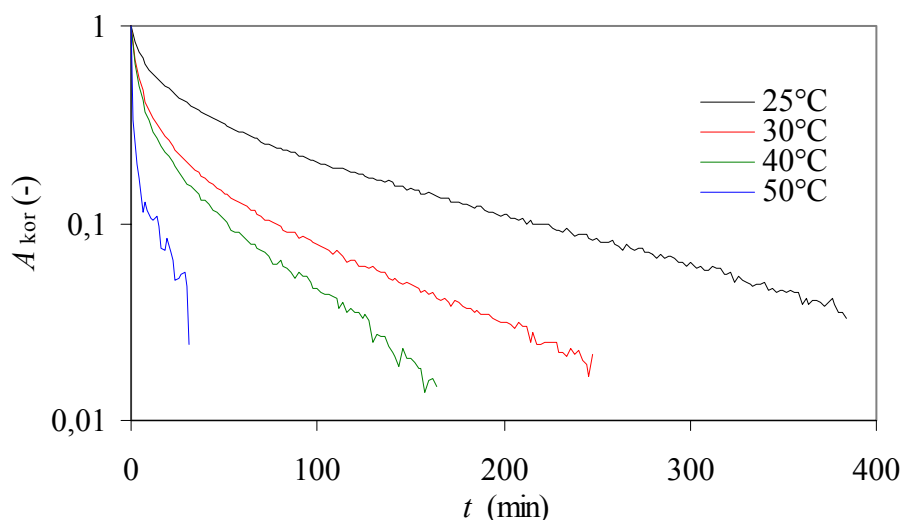


Obr. 13: Závislost absorbance při 560 nm na době osvitu xenonovou výbojkou.

Vzorky tedy byly vždy ozářeny xenonovou výbojkou s optickým filtrem (360 ± 10) nm po dobu 30 s, vloženy do speciálního nástavce ve spektrofotometru, který umožňuje regulovat teplotu a byly proměřovány jejich absorpční spektra po určitých intervalech. Ze závislosti poklesu absorbance při vlnové délce 560 nm na čase pro různé teploty určíme aktivační energii zpětné fotochromní reakce spiropyranu v polymerní matrici PVK.

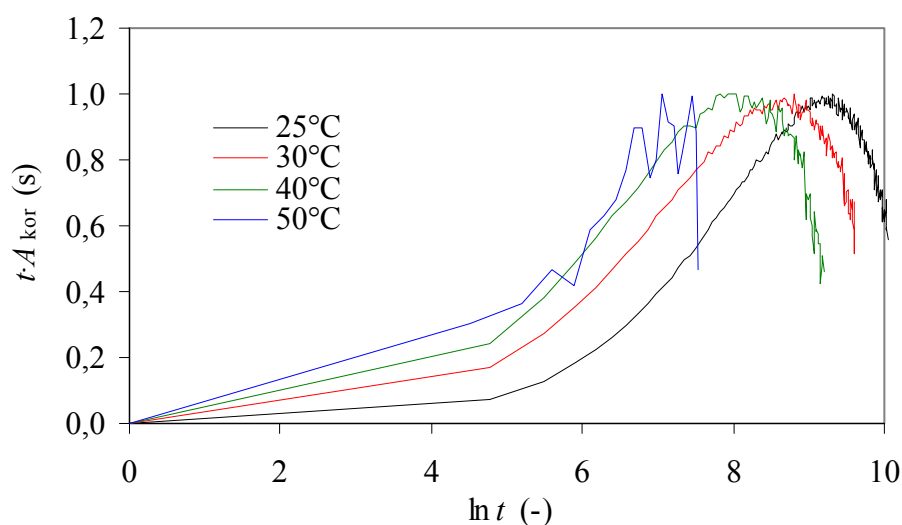
V první fázi zpracování je nejprve nutno absorbanci znormovat a zkorigovat pro $t = \infty$. To se provede podle následujícího vzorce (47), kde A je daná absorbance, $A_{\max}$ maximální absorbance, $A_{\min}$ minimální absorbance a A_{kor} je získaná korigovaná absorbance. Maximální absorbance je absorbance pro $t = 0$ s. Určení minimální absorbance je složitější. Musí se sestavit závislost korigované absorbance na čase, kde osa y je v logaritmickém měřítku a za $A_{\min}$ se dosadí taková hodnota, aby tato funkce s výjimkou svého začátku byla přímka. Na hodnotu $A_{\min}$ je celé vyhodnocení citlivé. Korigovaná absorbance A_{kor} má tedy maximum jedna a saturuje se k nule (Obr. 14).

$$A_{\text{kor}} = \frac{(A - A_{\min})}{(A_{\max} - A_{\min})} \quad (47)$$



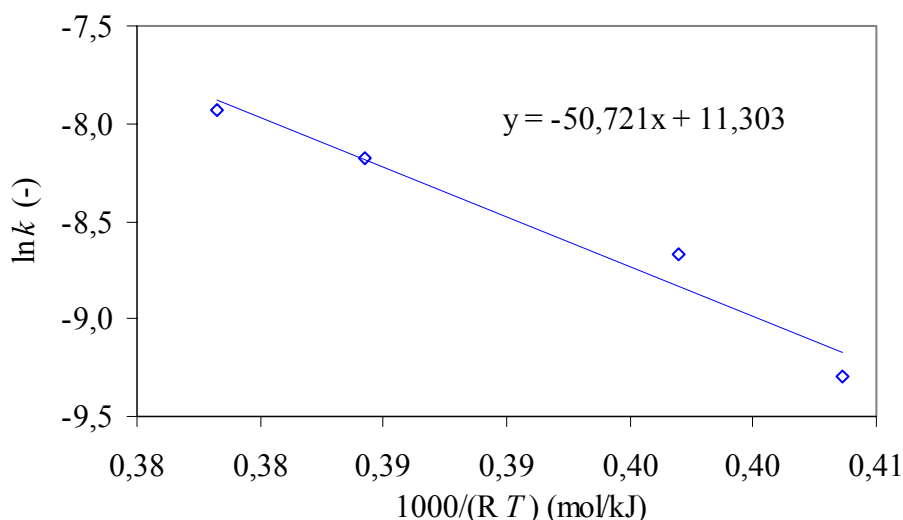
Obr. 14: Závislost korigované absorpance při 560 nm na čase pro různé teploty vzorku.

V druhé fázi zpracování jsme sestrojili závislost součinu korigované absorpance a času na dekadickém logaritmu času (Obr. 15). Tato závislost má jedno zřetelné maximum. Čas, kdy toto maximum nastává, je časová konstanta zpětné fotochromní reakce. Rychlostní konstanta je pak převrácená hodnota této časové konstanty. Takto tedy získáme pro každou teplotu systému rychlostní konstantu.



Obr. 15: Závislosti součinu korigované absorpance při 560 nm a času na přirozeném logaritmu času pro různé teploty vzorku.

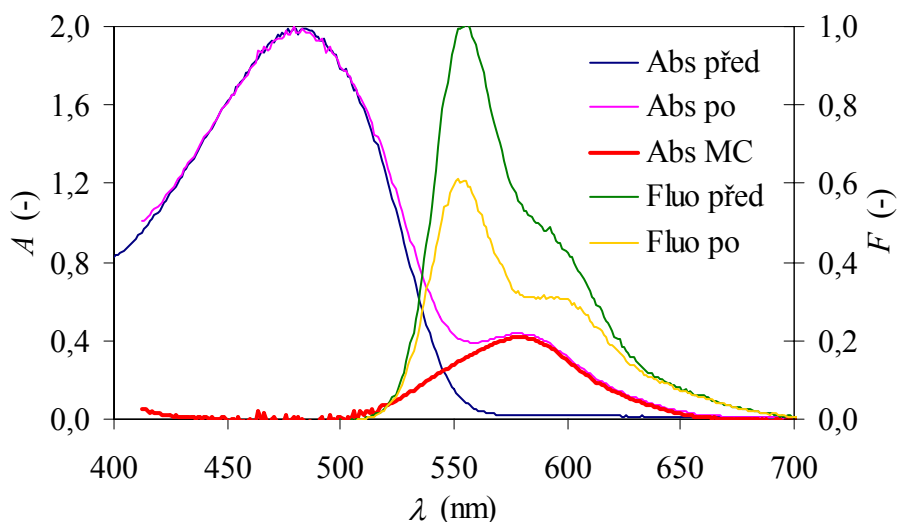
Ve třetí fázi zpracování sestrojíme závislost přirozeného logaritmu rychlostní konstanty na převrácené hodnotě součinu molární plynové konstanty a termodynamické teploty. Směrnice této závislosti souvisí s aktivační energií zpětné fotochromní reakce podle zlogaritmované formy Arrheniova zákona. Uvede-li se tato závislost ve stejném tvaru jako v grafu níže (Obr. 16), pak směrnice vyjádří aktivační energii v kJ/mol. Aktivační energie zpětné fotochromní reakce spiropyranu v polymerní matrici PVK tedy byla zjištěna jako $E_a = (51 \pm 7) \text{ kJ/mol}$.



Obr. 16: Závislost přirozeného logaritmu rychlostní konstanty na převrácené hodnotě termodynamické teploty.

4.2. Zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem v roztocích

Nyní pojednáme o chování spiropyranu v roztocích chloroformu s MDMO-PPV. Při studiu fotochromní reakce spiropyranu v MDMO-PPV bylo zjištěno, že namísto očekávaného vzniku fluorescenčního pásu merocyaninové formy docházelo ke zhášení fluorescence samotného MDMO-PPV. Protože dochází k překryvu emisního spektra MDMO-PPV a absorpčního spektra merocyaninové formy spiropyranu (Obr. 17), může být toto zhášení způsobeno rezonančním přenosem energie. V další práci byla pozornost věnována charakterizaci tohoto jevu a to zejména zjištění účinnosti zhášení fluorescence pomocí kritického poloměru zhášení.

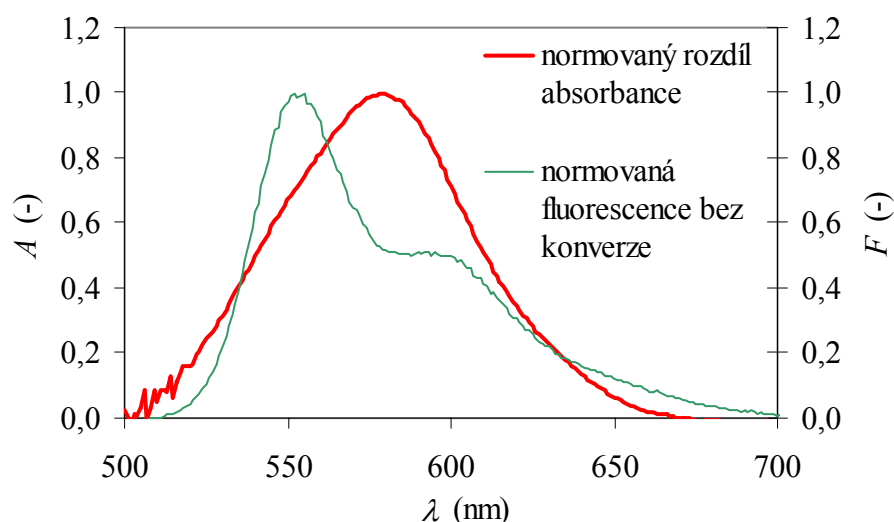


Obr. 17: Absorpční a emisní spektra roztoků před a po konverzi spiropyranu a absorpční spektrum merocyaninu MC.

Pro to je nejprve nutné zjistit překryvový integrál zhášení. K tomuto je zapotřebí znát absorpční a emisní spektra před a po konverzi roztoku spiropyranu a MDMO-PPV

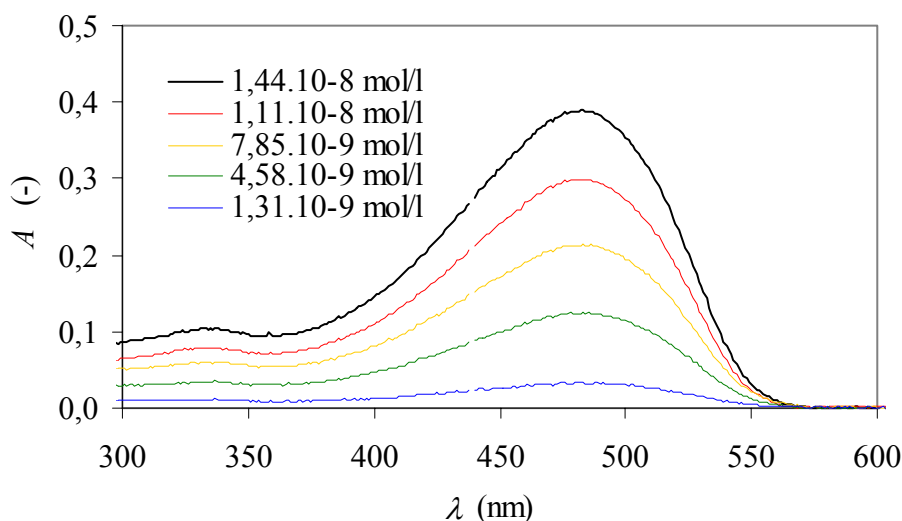
v chloroformu. Rozdílem těchto absorpčních spekter roztoků před a po konverzi spiropyranu získáme absorpční spektrum samotného merocyaninu (Obr. 17).

Překryvový integrál (37) byl získán numerickou integrací jako plocha, kterou vymezuje absorpční spektrum samotného merocyaninu (akceptor) a emisní spektrum MDMO-PPV (donor) před konverzí spiropyranu (Obr. 18). Překryvový integrál pak znormujeme tak, že v případě kompletního překryvu by se rovnal $J = 1$. Jeho hodnotu jsme určili na $J = 0,67$.

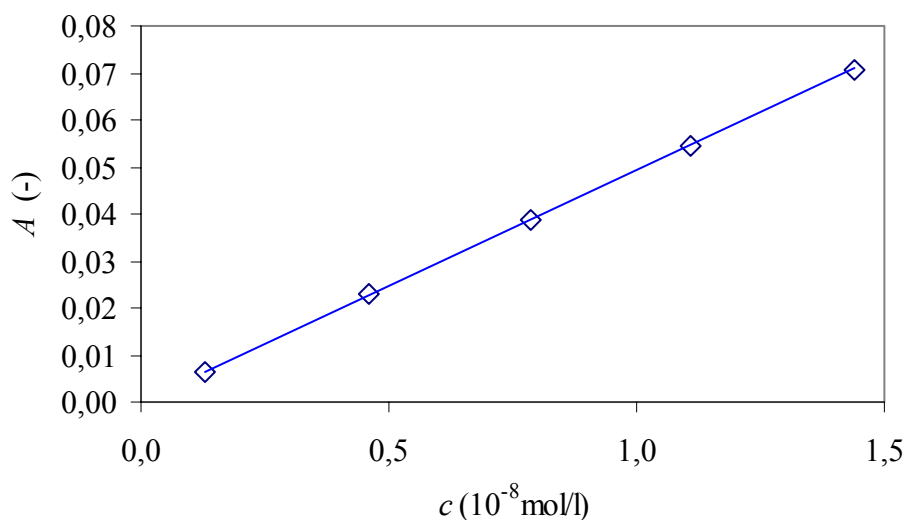


Obr. 18: Znормované absorpční spektrum merocyaninu a znormované emisní spektrum MDMO-PPV před konverzí spiropyranu.

Pro výpočet kritického poloměru zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem v roztoku je dále nezbytné zjistit kvantový výtěžek fluorescence samotného MDMO-PPV. Ten byl zjištěn srovnávací metodou podle Williamse (46) [11]. Proto byly připraveny různé koncentrované roztoky MDMO-PPV v chloroformu a následně byly zjištěny závislosti jejich absorbance a emise na vlnové délce.



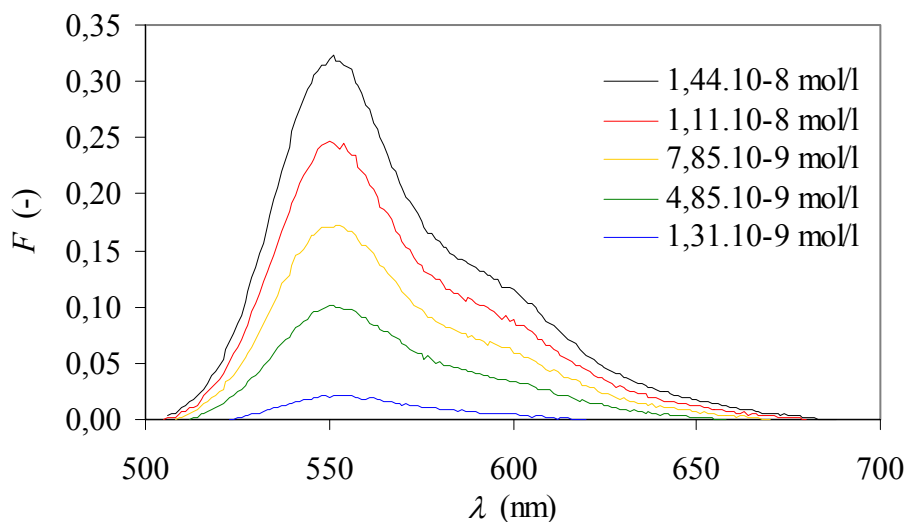
Obr. 19: Závislost absorbance různě koncentrovaných roztoků MDMO-PPV v chloroformu na vlnové délce.



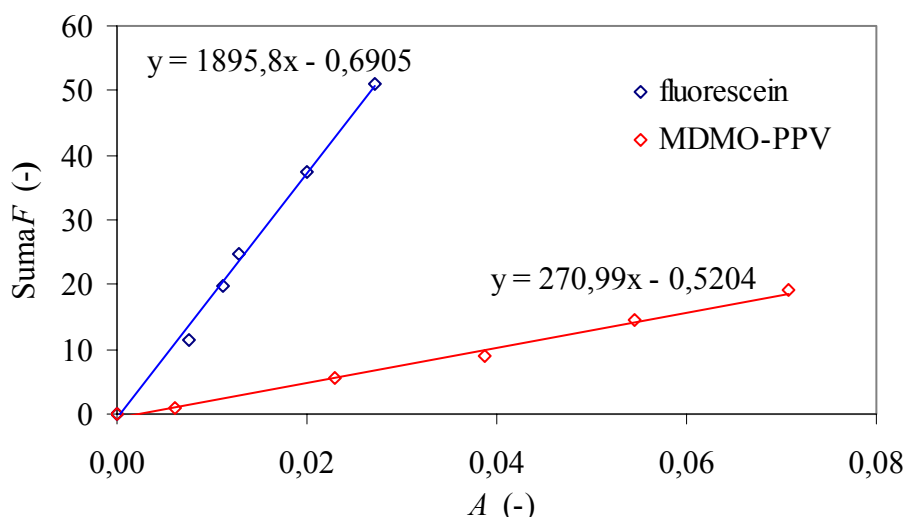
Obr. 20: Závislost absorbance při 500 nm na koncentraci MDMO-PPV v chloroformu.

Vzorky byly proměřeny na spektrofotometru (Obr. 19). Absorpční spektrum bylo korigováno na absorbanci chloroformu. Analýzu těchto absorpčních spekter jsme prováděli při vlnové délce 500 nm. Vytvořili jsme závislost absorbance na koncentraci při této vlnové délce (Obr. 20). Tato závislost byla přímka, což je nezbytný požadavek pro další měření, neboť z toho vyplývá, že se pohybujeme v oblasti nízkých koncentrací, kde platí Lambert-Beerův zákon.

Nyní proměříme vzorky na fluorimetru (Obr. 21). Z absorpčních a emisních spekter sestojíme závislost integrované intenzity fluorescence na absorbanci v 500 nm (Obr.22).



Obr. 21: Závislost fluorescence na vlnové délce pro různé koncentrace MDMO-PPV v chloroformu.

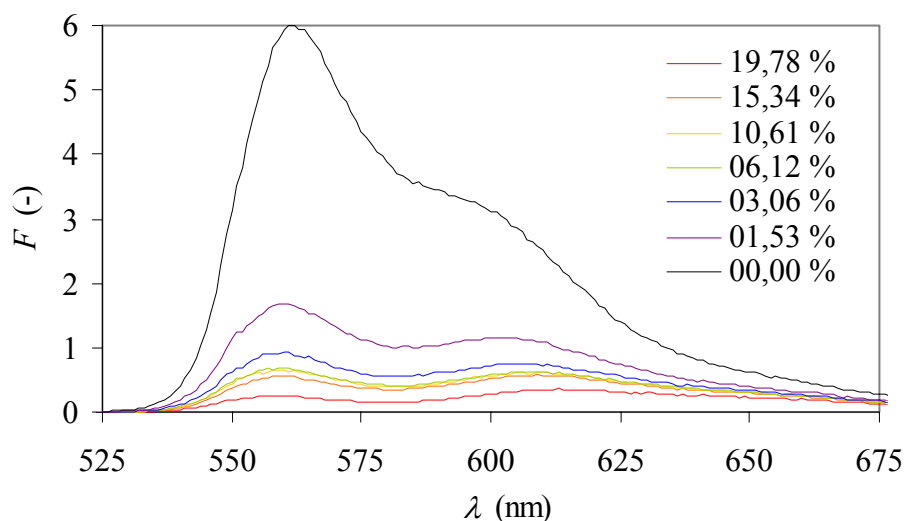


Obr. 22: Závislost integrované intenzity fluorescence na absorbanci v 500 nm.

Z výše získaných dat již můžeme zjistit kvantový výtěžek fluorescence MDMO-PPV. Jako standard používáme fluorescein rozpuštěný v ethanolu. Fluorescein má kvantový výtěžek $\Phi_{kvR} = 0,98$. Ethanol má index lomu $n_R = 1,361$. Závislost integrované intenzity fluorescence fluoresceinu na absorbanci fluoresceinu při 500 nm v ethanolu, která byla získána stejným způsobem jako u MDMO-PPV, byla určena na $Grad_R = 1895$. Chloroform má index lomu $n = 1,45$. Závislost integrované intenzity fluorescence MDMO-PPV na absorbanci MDMO-PPV v chloroformu byla určena na $Grad = 271$. Dosazením do srovnávacího vztahu podle Williamse jsme spočetli kvantový výtěžek fluorescence MDMO-PPV na $\Phi_{kv0} = (0,16 \pm 0,01)$.

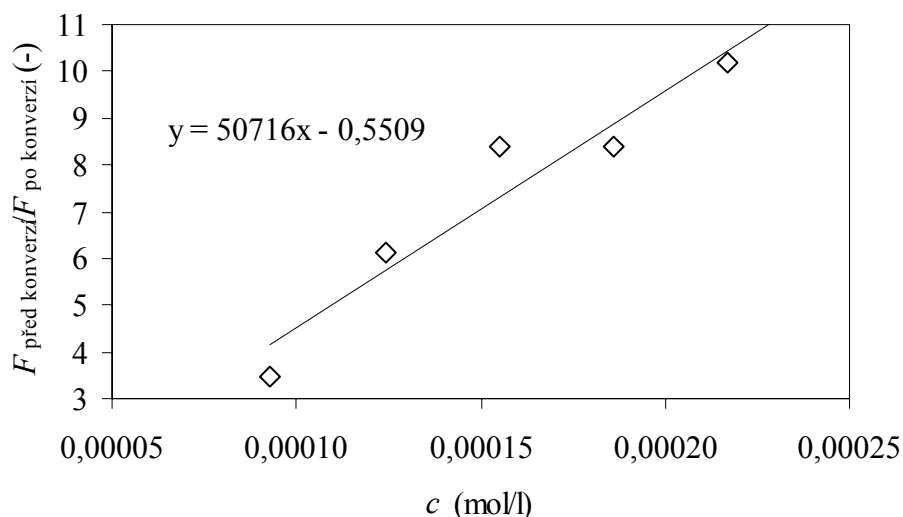
Dosadíme-li do vzorce pro kritický poloměr zhášení (32) orientační faktor $\kappa = 2/3$, index lomu chloroformu $n = 1,45$, kvantový výtěžek fluorescence donoru MDMO-PPV $\Phi_{kv0} = 0,16$ a překryvový integrál $J = 0,67$, pak nám vyjde kritický poloměr zhášení $R_0 = (2,39 \pm 0,16)$ nm.

Zhášení fluorescence je často charakterizováno pomocí Stern-Volmerovy závislosti a jejího koeficientu k_{SV} . Pro tuto analýzu byla změřena emisní spektra sedmi roztoků o stejné koncentraci $1,74 \cdot 10^{-6}$ mol/l MDMO-PPV a o různých koncentracích spiropyranu v chloroformu před i po konverzi spiropyranu (Obr. 23).



Obr. 23: Emisní spektra roztoků s konstantní koncentrací MDMO-PPV a rozdílnými koncentracemi spiropyranu po jeho konverzi.

Analýzu provedeme v 560 nm, neboť zde má MDMO-PPV maximum fluorescence. Sestrojíme Stern-Volmerovu závislost podílu fluorescence roztoku před konverzí spiropyranu a fluorescence roztoku po konverzi spiropyranu v této vlnové délce na koncentraci spiropyranu (Obr. 24). Zjištěná závislost je lineární, což naznačuje přítomnost jednoho typu fluoroforu - MDMO-PPV a jednoho typu zhášedce - merocyaninu. Koeficient Stern-Volmerovy závislosti byl určen na $k_{SV} = (51 \pm 9) \cdot 10^3 \text{ l/mol}$.

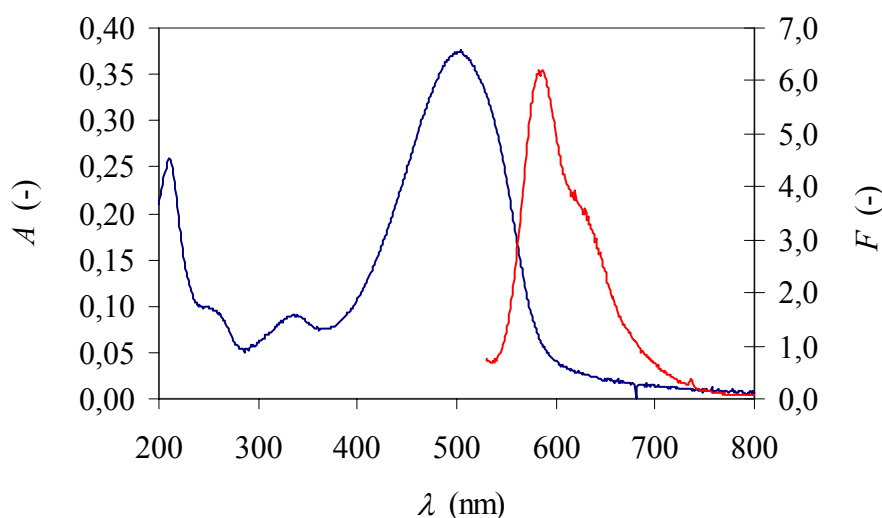


Obr. 24: Stern-Volmerova závislost zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem.

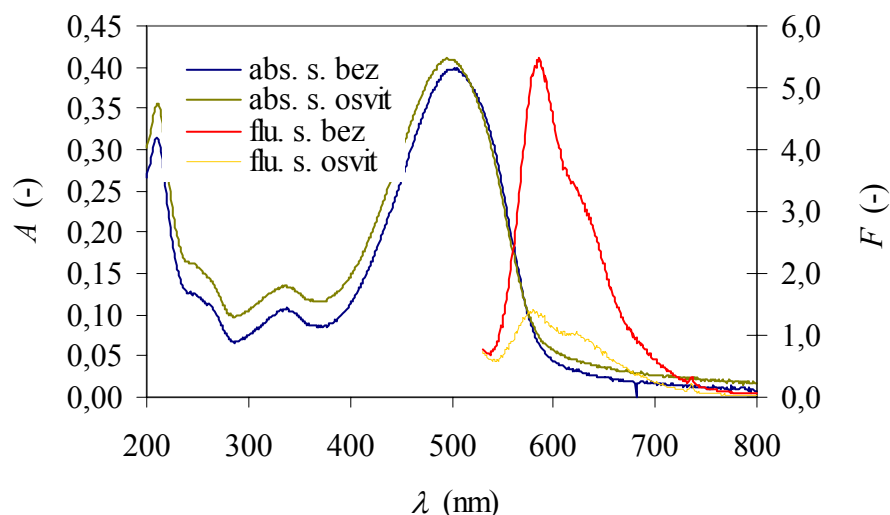
Z vysoké hodnoty koeficientu Stern-Volmerovy závislosti a relativně malého kritického poloměru zhášení lze usuzovat na dynamické zhášení. Pro přesné zjištění mechanismu zhášení by bylo zapotřebí změřit doby života fluorescence, použít různě viskózní prostředí a provést měření při různé teplotě.

4.3. Zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem v tenkých vrstvách

Vzorky tenkých vrstev polymeru MDMO-PPV dopované rozdílnými koncentracemi spiropyranu byly zkoumány pomocí spektrofotometrie a spektrofluorimetrie. Cílem bylo zjistit kritický poloměr zhášení merocyaninu v pevné fázi. V úvahách vycházíme z Perrinova modelu teorie přenosu energie, který je popsán níže.

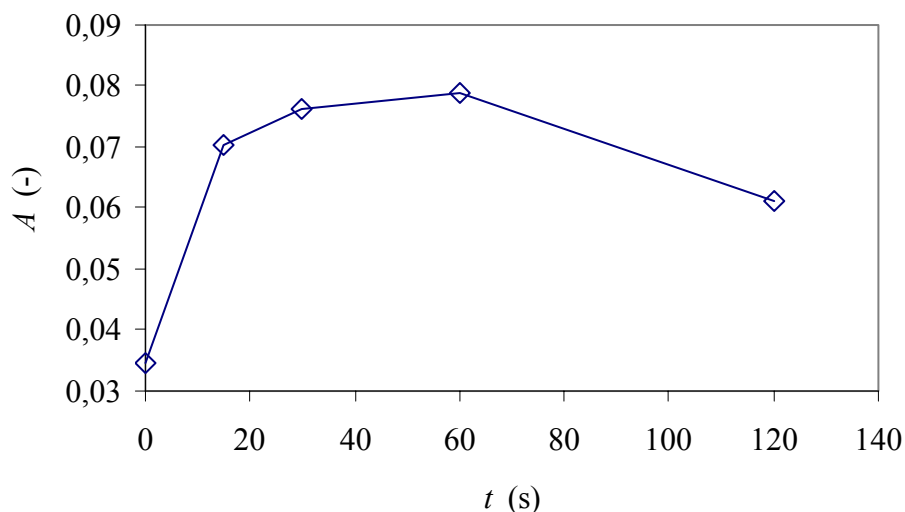


Obr. 25: Absorpční a emisní spektrum tenké vrstvy polymeru MDMO-PPV.



Obr. 26: Absorpční a emisní spektrum tenké vrstvy polymeru MDMO-PPV dopované 6,12 hmotnostními procenty spiropyranu před a po konverzi spiropyranu.

Polymer MDMO-PPV vykazuje silnou fluorescenci. Z obrázku (Obr. 25) vyplývá, že absorpční maximum leží na 490 nm a jeho emisní maximum na 590 nm. Z dalšího obrázku (Obr. 26) vyplývá, že přidáme-li do polymerní matrice 6,12 % spiropyranu, fluorescence pohasne o 16 % a konvertujeme-li tento spiropyran na merocyanin, fluorescence pohasne ještě více o 78 %. Výše uvedená absorpční spektra jsou sumou absorpčních spekter jednotlivých komponent ve směsi.

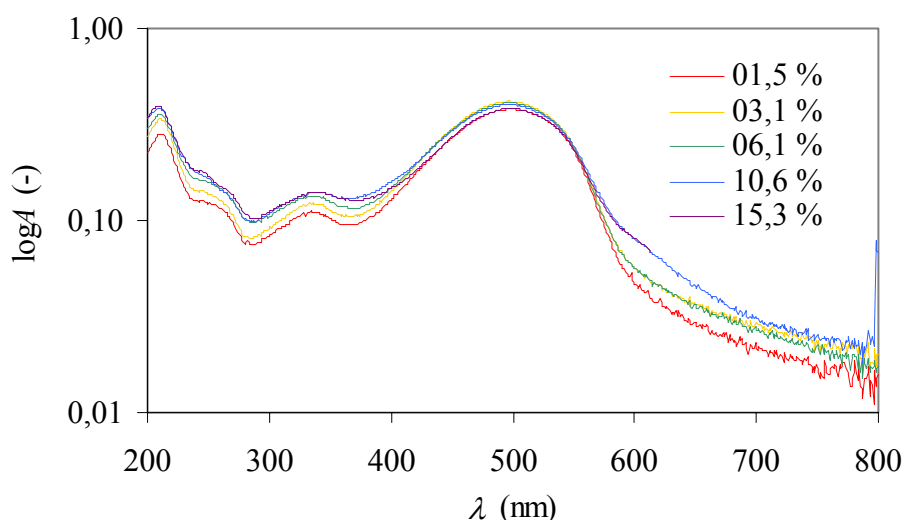


Obr. 27: Závislost absorbance vzorku tenké vrstvy polymeru MDMO-PPV dopované 10,61 hmotnostními procenty spiropyranu při 605 nm na době osvitu xenonovou výbojkou.

Na začátku spektrofotometrického měření je třeba zjistit, jak dlouhou dobu máme vzorky xenonovou výbojkou s optickým filtrem (360 ± 10) nm ozařovat. Čím koncentrovanější je vzorek, tím menší podíl spiropyranu konvertuje na merocyanin při stejné době osvitu. Následující měření však prokázalo (Obr. 29), že při našich koncentracích roste absorbance s koncentrací lineárně, tudíž se výše zmíněná neúměrnost neprojeví. Námi použitá doba ozáření musí stačit přeměnit veškerý spiropyran na merocyanin, ale nesmí příliš degradovat polymer.

Pro toto zjištění jsme vybrali vzorek s 10,61 hmotnostními procenty spiropyranu v polymerní matrici MDMO-PPV. Na spektrofotometru jsme nejprve bez osvitů a pak po definovaných dobách osvitů xenonovou výbojkou s optickým filtrem (360 ± 10) nm vždy proměřili jeho absorpční spektra od 800 nm do 200 nm. Absorpční spektrum bylo korigováno na absorbanci podložky křemenného skla stejné tloušťky.

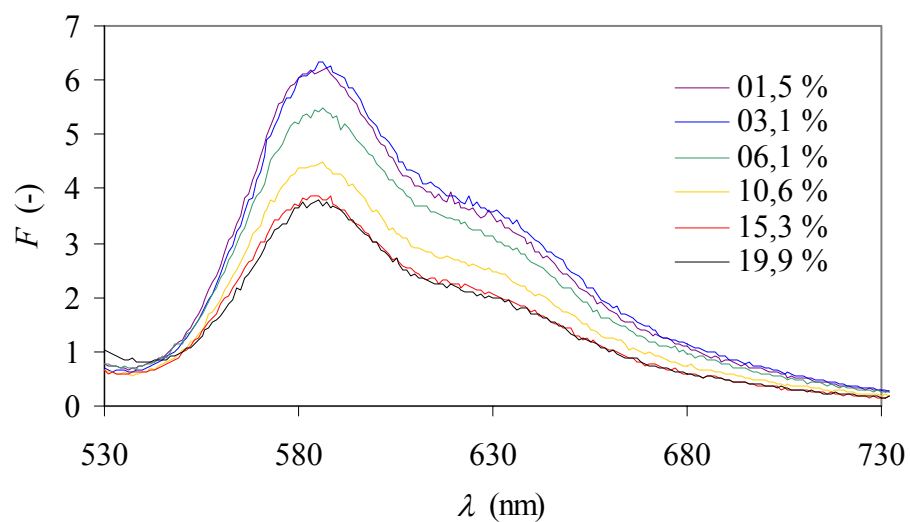
Analýzu těchto absorpčních spekter (*Obr. 27*) jsme prováděli při vlnové délce 605 nm, neboť zde má merocyanin absorpční maximum. Do šedesáté sekundy se absorbance merocyaninu zvyšovala exponenciálně s rostoucí délkou osvitů UV zářením. Dále od šedesáté sekundy již docházelo k poklesu absorbance pravděpodobně kvůli degradaci merocyaninu. Z tohoto experimentu vyplývá, že ideální doba osvitů je 30 s. Konverze spiropyranu na merocyanin je maximální a degradace polymeru přijatelná. Vzorky tenkých vrstev budeme ozařovat xenonovou výbojkou s optickým filtrem (360 ± 10) nm po tuto dobu.



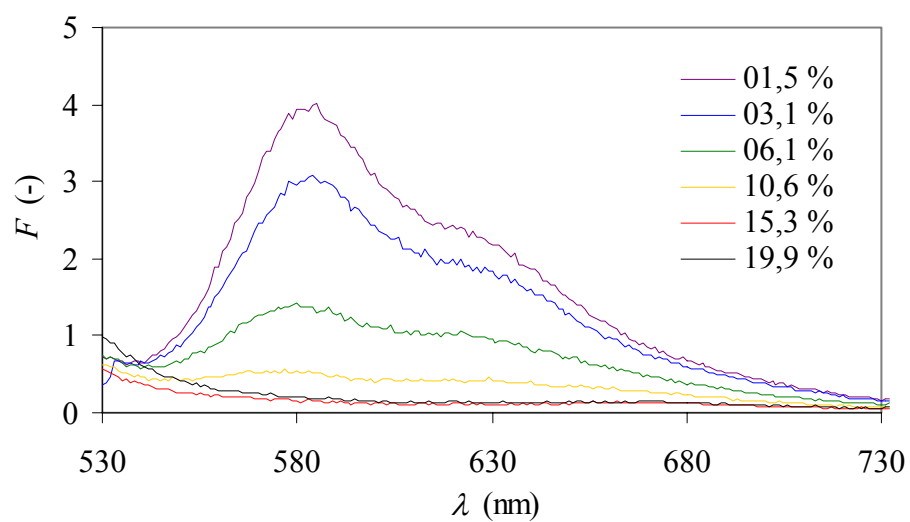
Obr. 28: Absorpční spektra vzorků tenkých vrstev polymeru MDMO-PPV dopovaných různými koncentracemi spiropyranu po konverzi spiropyranu.

Abychom si ověřili, že u našich vzorků roste absorbance s koncentrací lineárně, z čehož pak vyplynou nezbytné předpoklady pro správné provedení experimentu, jako že MDMO-PPV nedegraduje, že spiropyran a MDMO-PPV spolu nereagují a že veškerý spiropyran konvertuje na merocyanin, proměřili jsme absorpční spektra všech vzorků před i po konverzi spiropyranu (*Obr. 28*). Tento experiment byl proveden na spektrofotometru před i po konverzi spiropyranu UV zářením. Absorpční spektrum bylo korigováno na absorbanci podložky křemenného skla stejné tloušťky.

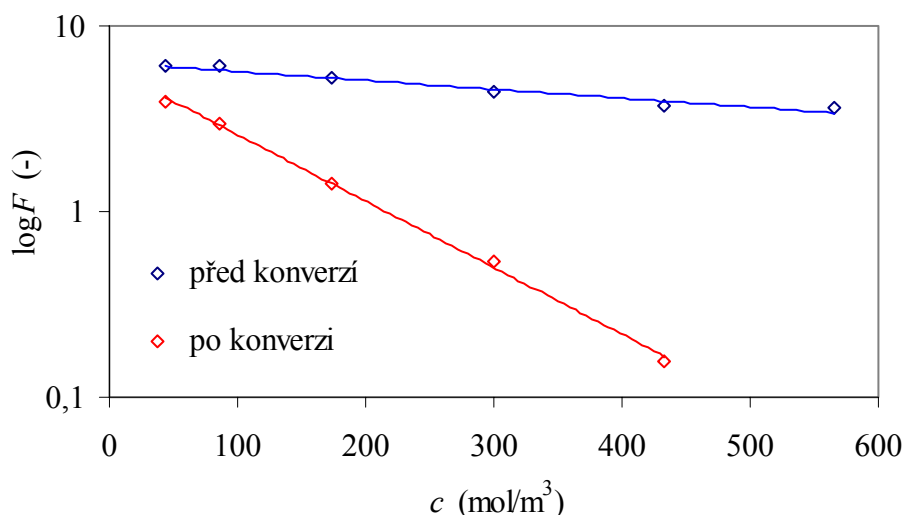
Z experimentu vyplynulo zaprvé, že absorbance na vlnové délce 605 nm po osvitů vzrostla, což je důsledek absorpce merocyaninu a že absorbance s koncentrací roste lineárně, což je důsledek faktů, že MDMO-PPV nedegraduje, že spiropyran a MDMO-PPV spolu nereagují a že veškerý spiropyran konvertuje na merocyanin a zadruhé, že absorbance na vlnové délce 490 nm se po osvitů znatelně nezmění, což potvrzuje, že polymer osvit příliš nepoškodí.



Obr. 29: Závislost fluorescence vzorků na vlnové délce před fotochromní konverzí spiropyranu.



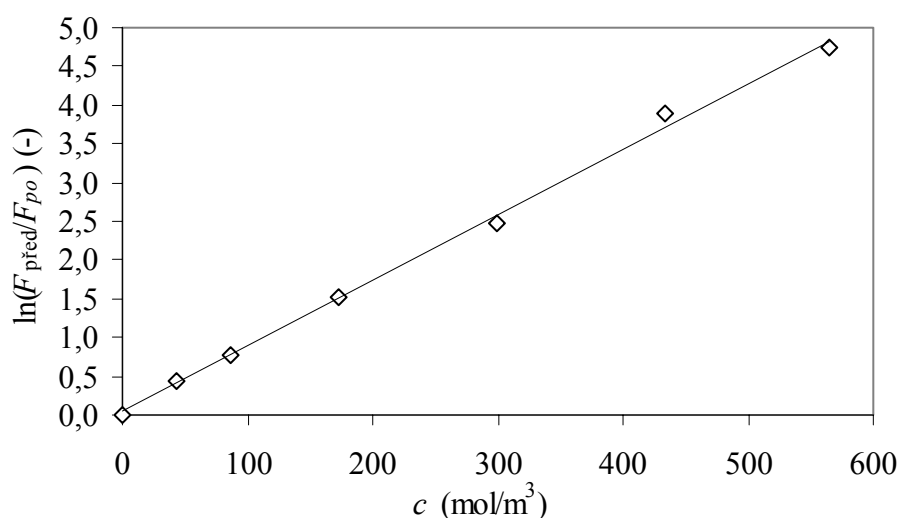
Obr. 30: Závislost fluorescence vzorků na vlnové délce po fotochromní konverzi spiropyranu.



Obr. 31: Závislost dekadického logaritmu fluorescence na koncentraci při 580 nm před a po fotochromní konverzi spiropyranu.

Fluorescence vzorků vykazovala oproti absorbanci odlišné chování. Stejně jako v případě roztoků docházelo po přidání spiropyranu k poklesu fluorescence polymeru MDMO-PPV, který byl dále mnohem výraznější po konverzi na merocyanin.

Na spektrofluorimetru jsme s excitačním zářením 490 nm, což je absorpční maximum MDMO-PPV, proměřili emisní spektra všech vzorků před a po konverzi spiropyranu se stejným napětím na fotonásobiči (Obr. 29), (Obr. 30). Na dalším obrázku (Obr. 31) je závislost dekadického logaritmu fluorescence při 580 nm na koncentraci spiropyranu před a po jeho konverzi. Z experimentu vyplývá, že fluorescence klesá exponenciálně s rostoucí koncentrací spiropyranu a že merocyanin zhasí fluorescence devatenáctkrát více než spiropyran. Možným vysvětlením zhasení fluorescence je přenos energie nebo elektronu ze MDMO-PPV na spiropyran či merocyanin. Účinnost zhasení fluorescence se často vyjadřuje pomocí kritického poloměru zhasení R_0 . Ten lze určit z závislosti poklesu fluorescence donoru na koncentraci akceptoru.



Obr. 32: Závislost přirozeného logaritmu podílu fluorescence před a po konverzi spiropyranu na koncentraci spiropyranu.

K výpočtu kritického poloměru zhášení merocyaninu v pevné fázi využijeme Perrinův model teorie přenosu energie. Perrinův model teorie přenosu energie popisuje fluorescenční zhášení v pevné fázi, kde není možná difuze. Uvažujeme tedy, že všechny molekuly jsou pevně na svých místech, tedy molekula merocyaninu může zhasnout fluorescenci MDMO-PPV jen ve své pravděpodobnostní sféře zhášení.

Perrinův model říká, že směrnice závislosti přirozeného logaritmu podílu fluorescence bez zhášedla a se zhášedlem na koncentraci zhášela (*Obr. 32*) se rovná součinu kritického objemu zhášení a Avogadrovy konstany (48). Kritický objem zhášení V_{krit} je koule, uvnitř které je pravděpodobnost zhasnutí fluorescence vyšší než padesát procent. Kritický poloměr zhášení R_0 proto spočítáme z kritického objemu zhášení pomocí vzorce pro výpočet objemu koule (49). Spočítáme i absolutní chybu kritického objemu zhášení.

$$\ln\left(\frac{F_{\text{pře konverzi}}}{F_{\text{po konverzi}}}\right) = N_a \cdot V_{\text{krit}} \cdot c \quad (48)$$

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{krit}}}{4 \cdot \pi}} \quad (49)$$

Kritický poloměr zhášení byl spočítán na $R_0 = (1,50 \pm 0,02)$ nm. Z literatury bylo zjištěno, že MDMO-PPV připravený jako tenká vrstva z roztoku chloroformu tvoří klubka o průměru asi 15 nm [12]. Tyto klubka jsou tedy asi desetkrát větší než kritický poloměr zhášení merocyaninu. Molekula merocyaninu tedy může zhasnout jen ty molekuly MDMO-PPV, které jsou v její bezprostřední blízkosti.

5. ZÁVĚR

Diplomová práce je zaměřena na studium interakce fotochromní molekuly spiropyranu a polymerních matric PVK a MDMO-PPV.

V teoretické části diplomové práce byla provedena rešerše zahrnující definici fotochromismu, historii výzkumu fotochromismu, princip fotochromních reakcí, mechanismy fotochromních reakcí, degradaci fotochromního materiálu, kinetiku fotochromních reakcí, absorpci záření, fluorescenci záření, výskyt fotochromních reakcí v přírodě a stávající i potenciální využití fotochromních reakcí v praxi.

V experimentální části diplomové práce byla popsána molekula spiropyranu SP, nosné polymerní matrice poly(N-vinylkarbazol) PVK a poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-fenylenvinylen)] MDMO-PPV, způsob přípravy vzorků z těchto látek a experimentální metody spektrofotometrie a spektrofluorimetrie. Polymery PVK a MDMO-PPV byly použity neboť jsou to slibné materiály z hlediska použití v organické elektronice jako např. v elektroluminiscenčních diodách, solárních článcích apod.

Studium kinetiky zpětné fotochromní reakce spiropyranu v polymerní matrici PVK bylo provedeno spektrofotometricky, neboť PVK neabsorbuje v oblasti absorpce merocyaninu. Vzorky tenkých vrstev polymeru PVK dopované deseti hmotnostními procenty spiropyranu byly ozářeny xenonovou výbojkou po dobu 30 s, vloženy do termoregulačního nástavce ve spektrofotometru a po určitých intervalech byly měřeny jejich absorpční spektra. Ze závislosti absorpance při 560 nm na čase jsme určili aktivační energii zpětné fotochromní reakce spiropyranu v polymerní matrici PVK na $E_a = (51 \pm 7) \text{ kJ/mol}$.

Chování spiropyranu v polymerní matrici MDMO-PPV bylo odlišné zejména co se týče fluorescence. Očekávaná fluorescence merocyaninu se neukázala a místo toho merocyanin silně zhášel fluorescenci samotného MDMO-PPV. V další práci tedy byla věnována pozornost tomuto chování.

Účinnost zhášení fluorescence se často vyjadřuje pomocí tzv. kritického poloměru zhášení. Určili jsme tedy kritický poloměr zhášení fluorescence MDMO-PPV merocyaninem v pevné fázi na $R_0 = (1,50 \pm 0,02) \text{ nm}$ a v roztoku na $R_0 = (2,39 \pm 0,16) \text{ nm}$. V roztoku jsme navíc sestrojili Stern-Volmerovu závislost zhášení, jejíž koeficient jsme určili na $k_{SV} = (51 \pm 9) \cdot 10^3 \text{ l/mol}$.

Kritický poloměr zhášení je tedy vyšší v roztoku než v pevné fázi. To je logické, neboť v pevné fázi se zhášec nemůže pohybovat difuzí. Z literatury jsme zjistili, že polymer MDMO-PPV tvoří klubka o poloměru cca 15 nm. Kritický poloměr zhášení jak v roztoku tak v pevné fázi je menší. Merocyanin tedy může zhasnout fluorescenci jen ve své bezprostřední blízkosti.

6. SEZNAM LITERATURY

- [1] Dürre, H. – Laurent, B.: *Photochromism molecules and systems*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2003, 2. vyd., 1218 s., ISBN 0-444-51322-1.
- [2] Leščinský, M.: *Záznam informace do organických materiálů*. Československá akademie věd, Praha, 1974.
- [3] http://www.fch.vutbr.cz/vyuka/nekovmat/Kap_2f.pdf (staženo 20.11.2004)
- [4] Sommer, L. a kol.: *Základy analytické chemie II*. 1. vyd. Brno: FCH VUT Brno, 2000. 348 s. ISBN 80-214-1742-0.
- [5] Gore, M.: *Spectrophotometry & Spectrofluorimetry*. Oxford University, New York, 2000, 1. vyd., 368 s., ISBN 0-19-963813-6.
- [6] Čeppan, M. – Lapčík, L. – Pelikán, P.: *Fotochemické procesy*. Alfa, Bratislava, 1989, 1. vyd., 424 s., ISBN 80-05-00049-9.
- [7] Vala, M.: *Chromatic and dynamic characteristics of spiropyran dye used active switching unit*. Sborník 7. ročníku soutěže prací studentů doktorských studijních programů o cenu děkana Fakulty Chemické Vysokého Učení Technického v Brně.
- [8] Kadlecová, E.: *Fotodielektrický jev v organických sloučeninách*. Brno, 2003, 61 s. Diplomová práce na Ústavu fyzikální a spotřební chemie na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí práce Prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.
- [9] Rajtrová, G.: *Vliv fotochromních změn na optoelektronické vlastnosti organických polovodičů*. Brno, 2005, 59 s. Diplomová práce na Ústavu fyzikální a spotřební chemie na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
- [10] www.sigma-aldrich.com (staženo 6.12.2007)
- [11] Williams, A. – Winfield, S. – Miller, J.: *Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminiscence spectrometer*. Analyst 108 (1290): 1067-1071, 1983, ISSN 0003-2654.
- [12] Hoppe, H. – Glatzel, T. – Niggemann, N.: *Efficiency limiting morphological factors of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells*. Thin Solid Films, 511 – 512, 2006, s. 587 – 592.

7. SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A KONSTANT

A, B	formy existence fotochromní látky
A	absorbance
b	napierovský extinkční koeficient
c	molární koncentrace
d	tloušťka vrstvy
EF	účinnost přenosu energie
E	energie
E_a	aktivační energie
F	intenzita fluorescence
$Grad$	směrnice závislosti integrované intenzity fluorescence na absorbanci
I	intenzita záření
J	překryvový integrál
k	rychlostní konstanta
k_A	lineární absorpční koeficient
k_{SV}	koeficient Stern-Volmerovy závislosti
k_u	konstanta úměrnosti
l	délka kyvety
m	počet fotochromních cyklů, kterými látka prošla
n	index lomu
p	pravděpodobnost zhášení fluorescence
Q_R	zářivá energie
R_0	kritický poloměr
R	vzdálenost donoru a akceptoru
S	singletní stav molekuly
t	doba
T	tripletní stav molekuly
T	termodynamická teplota
$T_{1/2}$	poločas rozpadu
T_R	transmitance
V_{krit}	kritický objem zhášení
x	podíl degradované fotochromní látky v jednom cyklu
y	celkový podíl nedegradovaná frakce fotochromní látky
z	doba trvání excitovaného stavu
Z_{50}	cyklabilita
α_R	absorptance
α	parametr udávající odchylku od čisté exponenciály
Δ	vyměněné teplo
ε	molární extinkční absorpční koeficient
Θ	prostorový úhel
κ	orientační faktor
λ	vlnová délka
ν	frekvence
τ	časová konstanta
$\bar{\nu}$	vlnové číslo
Φ	kvantový výtěžek
Φ_R	tok záření
Planckova konstanta	$h = 6,62620 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$
Avogadrova konstanta	$N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$
Molární plynová konstanta	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$