

AGNIESZKA BAJOREK, JERZY PĄCZKOWSKI<sup>\*)</sup>

Akademia Techniczno-Rolnicza

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

## Sondy spektroskopowe. Wpływ łańcucha polimerowego na właściwości fotofizyczne cząsteczek wykazujących istnienie stanu TICT

### Cz. II. KINETYKA<sup>\*\*)</sup>

SPECTROSCOPIC PROBES. INFLUENCE OF POLYMERIC CHAIN ON PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF MOLECULES EXHIBITING THE PRESENCE OF THE TICT STATE. PART II. THE KINETICS

**Summary** — Fluorescence from the initially excited singlet state (LE) and the twisted intramolecular charge transfer (TICT) state of 4-(*N,N*-dimethylamino)benzoate (DMAB), 4-(*N,N*-diethylamino)benzoate (DEAB), 4-(*N*-pyrrolidine)benzoate (PYR), 4-(*N*-piperidino)benzoate (PIP), 4-(*N*-morpholine)benzoate (MOR) and 4-(*N*-2,6-dimethylmorpholine)benzoate (26DMM) were compared with the free and polystyrene bound chromophores. Adaptation of Grabowski's TICT hypothesis allows to calculate the activation energy for TICT state formation, the back-reaction TICT $\leftrightarrow$ LE, and the thermally activated TICT fluorescence. The polymeric chain essentially does not change the activation energy ( $E_1$ ) for TICT state formation, indicating that the polymeric chain does not change the microscopic viscosity in the range affecting measurable changes in the TICT $\leftrightarrow$ LE equilibrium. Experimental results suggest that the polymer chain affects only the vibrational relaxation of the tested molecules without any significant effect on the thermodynamics of the TICT and LE states equilibrium. The fluorescence lifetime and fluorescence anisotropy measurements additionally support these conclusions.

**Key words:** spectroscopic probes, dual fluorescence, LE and TICT states, kinetic of formation, effective volume, polymeric chain effect.

Po raz pierwszy zjawisko podwójnej fluorescencji *p*-(*N,N*-dimetyloamino)benzonitrylu opisał Lippert [1]. Wyraźny postęp w badaniach nad tym zjawiskiem nastąpił po opublikowaniu prac zespołu Grabowskiego, który po przebadaniu licznej grupy związków wykazujących występowanie podwójnej fluorescencji [2–12] zaproponował teorię tłumaczącą pojawienie się drugiego pasma fluorescencji. Jest to mianowicie spowodowane powstaniem po wzbudzeniu nowej geometrycznej struktury cząsteczki charakteryzującej się wzajemnym prostopadłym ułożeniem płaszczyzny donora i akceptora elektronów. Stan, który powstaje w wyniku tego procesu nazwany został stanem TICT (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*).

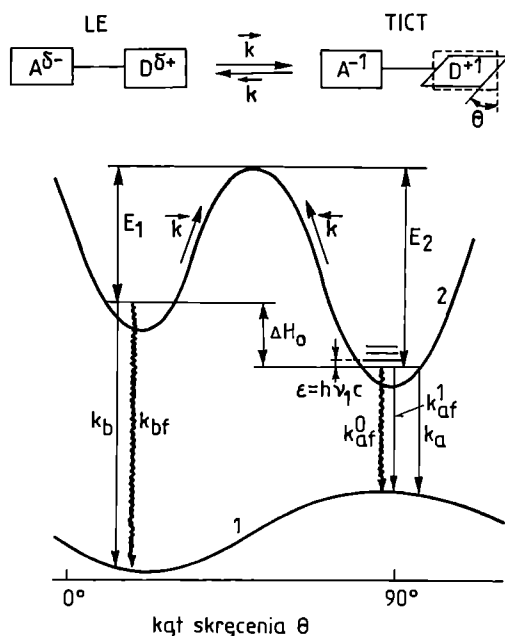
Pomiary elektrycznych momentów dipolowych określonej grupy związków donorowo-akceptorowych przeprowadzone i opisane przez Grabowskiego, Dobkowskiego i współpr. [5, 8, 9] potwierdzają, że w wyniku wzbudzenia elektronowego następuje wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie elektronu. Rotacja wokół wiązania pomiędzy atomem azotu i pierścieniem benzenowym w przypadku kąta 90° pomiędzy orbitalami donora i akceptora elektronów powoduje, że następuje całkowita izolacja ładunków.

Występowanie stanu lokalnie wzbudzonego (LE) i stanu TICT oraz złożoność kinetyki tych procesów można wyjaśnić za pomocą schematu przedstawionego na rys. 1. Przebieg krzywej energii potencjalnej stanu podstawowego (1) wykazuje, że minimum energetyczne występuje w przypadku struktury płaskiej lub nieznacznie skręconej. Zwiększenie kąta pomiędzy grupą

<sup>\*)</sup> Autor, do którego należy kierować korespondencję.

<sup>\*\*)</sup> Cz. I. — por. [13].

donora i pierścieniem fenylovym powoduje zwiększenie energii cząsteczki, która osiąga wartość maksymalną gdy kąt skręcenia wynosi ok.  $90^\circ$ . Krzywa energii potencjalnej stanu wzbudzonego (2) ma dwa minima: jedno leżące w tym samym obszarze co minimum stanu podstawowego i drugie odpowiadające kątowi skręcenia ok.  $90^\circ$ . Minima te są przedzielone barierą energetyczną,



Rys. 1. Krzywe energii potencjalnej cząsteczki wykazującej istnienie stanu TICT: 1 — stan podstawowy, 2 — stan wzbudzony;  $\bar{k}$  — stała charakteryzująca szybkość tworzenia stanu TICT ze stanu LE,  $\bar{k}$  — stała charakteryzująca szybkość tworzenia stanu LE ze stanu TICT,  $k_b^0$  — stała szybkości zaniku stanu LE (obejmuje zanik bezpromienisty —  $k_{bf}$  i zanik promienisty —  $k_b$ , czyli  $k_b^0 = k_{bf} + k_b$ ),  $k_a^0$  — stała szybkości zaniku stanu TICT (obejmuje zanik bezpromienisty —  $k_{af}$  i zanik promienisty —  $k_a$ , czyli  $k_a^0 = k_{af} + k_a$ ),  $k_{of}^0$  — stała szybkości promienistego zaniku stanu TICT (z jego najniższego stanu oscylacyjnego),  $k_{of}^1$  — stała szybkości fluorescencji ze stanu TICT (z jego wyższych stanów oscylacyjnych, utworzonych w wyniku aktywacji termicznej),  $E_1$  i  $E_2$  — energia aktywacji

Fig. 1. Ground (1) and singlet excited state (2) curves for molecules exhibiting TICT state along the twisting coordinate  $\theta$ :  $\bar{k}$  — rate constant for the process of TICT state formation from LE state,  $\bar{k}$  — rate constant for the process of LE state formation from TICT state,  $k_b^0$  — rate constant of LE state deactivation (comprises nonradiative  $k_{bf}$  and radiative,  $k_b$  deactivation processes, e.g.  $k_b^0 = k_{bf} + k_b$ ),  $k_a^0$  — rate constant of TICT state deactivation (comprises nonradiative  $k_{af}$  and radiative,  $k_a$  deactivation processes, e.g.  $k_a^0 = k_{af} + k_a$ ),  $k_{of}^0$  — rate constant of the radiative TICT state deactivation from its lowest vibrational state,  $k_{of}^1$  — rate constant of the radiative TICT state deactivation from its higher vibrational states ( $k_{of}^1 = k_{of}^0 + hv_1c$ ,  $k_{of}^1 = k_{of}^0 + hv_2c$ , etc.),  $E_1$  and  $E_2$  — the activation energies for LE  $\rightarrow$  TICT reaction and TICT  $\rightarrow$  LE reaction respectively

której wysokość decyduje o szybkości przejścia z jednego minimum do drugiego, co w przypadku stanów wzbudzonych odpowiada stanom LE oraz TICT. Stan TICT znajduje się we względnej równowadze ze stanem LE.

Na rys. 1 trzy stałe szybkości są funkcjami temperatury, mianowicie  $\bar{k}$ ,  $\bar{k}$  oraz  $k_{of}^1$ ; one właśnie szczególnie silnie winny reagować na bliskość łańcucha polimerowego.

Na podstawie omawianego schematu można dokonać analizy kinetyki procesu tworzenia oraz zaniku wzbudzonych stanów singletowych LE i TICT oraz ocenić wpływ łańcucha polimerowego na zależności pomiędzy wydajnościami kwantowymi fluorescencji ze stanów LE i TICT.

W niniejszym artykule autorzy pragną przedstawić wybrane wyniki badań wpływu łańcucha polimerowego (na przykładzie polistyrenu) na właściwości spektroskopowe i fotofizyczne związków wykazujących istnienie stanu TICT, ze szczególnym uwzględnieniem kinetyki procesu tworzenia i zaniku stanów LE i TICT oraz charakterystyki otoczki w przypadku sondy "wolnej" i sondy przyłączonej do PS. Opis części doświadczalnej zawiera część I tej pracy [13]. Tabela 1 w [13] opisuje użyte sondy spektroskopowe (DMAB, DEAB, PYR, PIP, MOR, 26DMM).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Wpływ temperatury na podwójną fluorescencję — kinetyka

Z pracy [14] wynika, że szybkość tworzenia stanu TICT ze stanu LE jest, praktycznie biorąc, równa szybkości reorientacji otoczki solwatacyjnej. Dla przykładu, stała szybkości tworzenia stanu TICT 2-metylo-4-(*N,N*-dimetyloamino)benzoniurylu w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wynosi  $k = 4,6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , a w przypadku 2-metoksy-4-(*N,N*-dimetyloamino)benzoniurylu w  $\text{CH}_3\text{CN}$   $k = 9 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Dane te sugerują, że czynnikiem limitującym szybkość tworzenia stanu TICT jest szybkość reorganizacji otoczki solwatacyjnej. Przyłączenie łańcucha polimerowego do tworzącej stan TICT cząsteczki może wpływać na szybkość reorganizacji takiej otoczki utworzonej wówczas częściowo z polimeru i częściowo z rozpuszczalnika. Istotnych informacji o ewentualnym wpływie łańcucha polimerowego na odwracalną reakcję tworzenia stanu TICT w badanych sondach dostarczają badania wpływu temperatury na wydajności kwantowe fluorescencji emitowanej z obu omawianych stanów singletowych. Do wyjaśnienia wzajemnych zależności pomiędzy intensywnościami fluorescencji z obydwu tych stanów możemy przyjąć zaproponowaną przez K. Rotkiewicz i Z. R. Grabowskiego [2] teorię, która umożliwi opis na podstawie schematu z rys. 1 zmiany wzajemnych zależności pomiędzy wydajnościami kwantowymi fluorescencji stanów LE i TICT (odpowiednio  $\Phi_{LE}$  i  $\Phi_{TICT}$ ) w funkcji temperatury.

Szczegółową analizę kinetyki procesu tworzenia i zaniku stanów LE i TICT wynikającą z prac Grabowskiego [15] autorzy niniejszego artykułu opisali wcześniej [16]. Analiza ta wykazała, że wydajności kwantowe fluorescencji ze stanów LE i TICT wynoszą:

$$\Phi_{LE} = \frac{k_{bf}[k_a^0 + k_{af}^1 + \bar{k}]}{[k_a^0 + k_{af}^1][k_b^0 + \bar{k}] + k_b^0 \bar{k}} \quad (1)$$

$$\Phi_{TICT} = \frac{\bar{k}[k_{af}^0 + k_{af}^1]}{[k_a^0 + k_{af}^1][k_b^0 + \bar{k}] + k_b^0 \bar{k}} \quad (2)$$

Połączenie równań (1) i (2) daje następującą zależność:

$$\frac{\Phi_{TICT}}{\Phi_{LE}} = \frac{\bar{k}[k_{af}^0 + k_{af}^1]}{k_{bf}[k_a^0 + k_{af}^1 + \bar{k}]} \quad (3)$$

Wyniki doświadczalne wykazały [17], że zwykle  $\bar{k} > k_b^0$ ,  $k_a^0 > k_{af}^1$  i często  $k_{af}^1 > k_{af}^0$ , stąd wyrażenie (3) można uprościć do postaci:

$$\frac{\Phi_{TICT}}{\Phi_{LE}} = \frac{k_{af}^1 \bar{k}}{k_{bf}[k_a^0 + k_{af}^1 + \bar{k}]} \quad (4)$$

W literaturze można znaleźć szczegółową analizę opisanych wyżej zależności. Szczególnie interesujące są stany brzegowe, które mogą występować w różnych zakresach temperatury. Zauważono, że ze wzrostem temperatury stosunek  $\Phi_{TICT}/\Phi_{LE}$  rośnie [15]. Jest to związane z pokonywaniem bariery energetycznej o energii aktywacji  $E_1$  (por. rys. 1). W obszarze niskiej temperatury proces LE  $\leftarrow$  TICT ze względu na dużą wartość energii aktywacji  $E_2$ , może być pominięty. Wartość  $\bar{k}$  jest również mała w porównaniu z  $k_{af}^1$ , co jest spowodowane znacznie wyższą barierą energetyczną. Według Grabowskiego i Rettiga [17, 18],  $k_a^0$  jest o ok. trzy rzędy większa od  $k_{af}^1$ , można zatem równanie (4) uprościć do postaci:

$$R = \frac{\Phi_{TICT}}{\Phi_{LE}} = \frac{k_{af}^1 \bar{k}}{k_{bf} k_a^0} \quad (5)$$

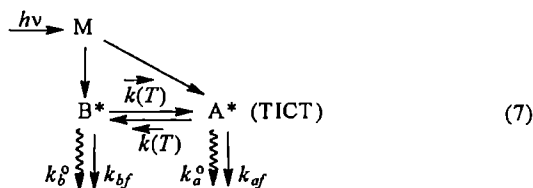
Tak więc wykres  $\ln \Phi_{TICT}/\Phi_{LE}$  względem  $1/T$  w obszarze niskiej temperatury powinien stanowić zależność liniową o nachyleniu  $(-E_1/R) - (h\nu_1 c/k)$ . Wartość  $h\nu_1 c = \varepsilon$  jest to różnica energii  $(E_1/R) - (h\nu_1 c/k)$  pomiędzy najniższym i wyższym, najbliższym leżącym poziomem oscylacyjnym stanu TICT. Należy tutaj dodać, że emisja z najniższego stanu oscylacyjnego TICT jest silnie wzbroniona ( $k_{af}^0$  jest rzędu  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Z tego powodu emisja ze stanu TICT będzie zachodziła z mniej wzbronionych wyższych stanów oscylacyjnych ( $k_{af}^1$  ma wartość rzędu  $10^7 - 10^8$ ) [5].

W obszarze wysokiej temperatury procesu LE  $\leftarrow$  TICT nie można pominąć. Gdy założy się, że w tych warunkach  $k_{af}^1 < \bar{k}$ , to równanie (5) przybiera następującą postać:

$$R = \frac{\Phi_{TICT}}{\Phi_{LE}} = \frac{k_{af}^1 \bar{k}}{k_{bf} \bar{k}} \quad (6)$$

Zastosowanie równań (1)–(6) do interpretacji danych doświadczalnych pozwala na wyznaczenie energii aktywacji procesów z udziałem cząsteczek wykazujących istnienie stanów LE i TICT (tj.  $E_1$  i  $E_2$ ) oraz  $\varepsilon = h\nu_1 c$  (patrz rys. 1).

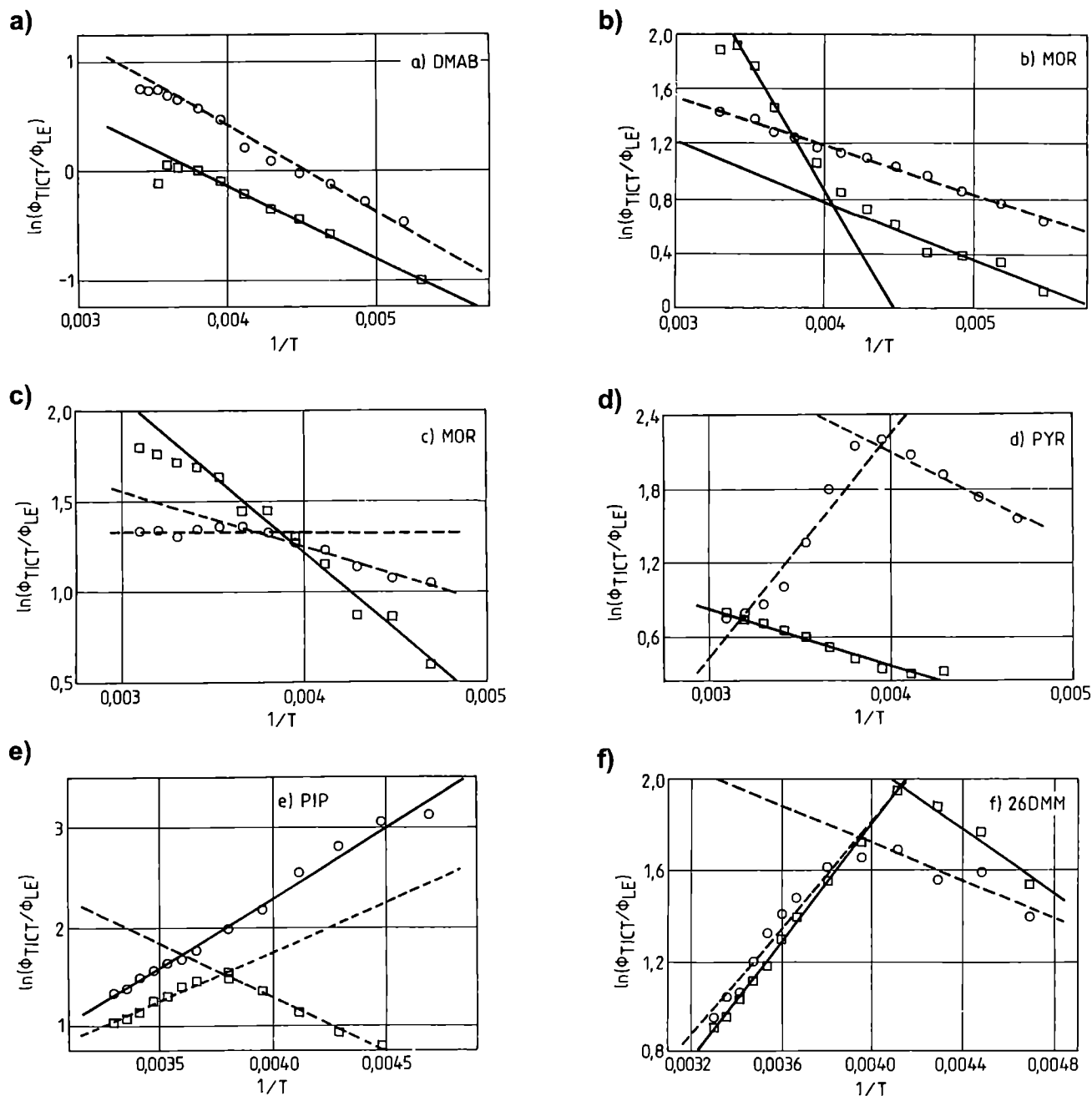
W przypadku cząsteczek DMAB, DEAB i PYR w THF oraz wszystkich cząsteczek w DMF i toluenie zależności doświadczalne potwierdzają wcześniejsze rozważania. Przykłady tych zależności ilustrują rys. 2a–2f. W przypadku cząsteczek DMAB "wolnych" i przyłączonych do łańcucha polimerowego [poli(metakrylanu metylu)] podobne właściwości obserwowali wcześniej Tazuke i współpracownicy [19]. Właściwości 26DMM i MOR różnią się jednak znacznie od właściwości DMAB, DEAB i PYR. Tak więc, jak wynika z rys. 2b, w przypadku MOR zarówno cząsteczki "wolne", jak i przyłączone do łańcucha PS wykazują w obszarze niskiej temperatury małe nachylenie prostoliniowej zależności  $\ln \Phi_{TICT}/\Phi_{LE}$  w funkcji temperatury, a w miarę wzrostu temperatury obserwuje się wyraźne zwiększenie nachylenia prostej opisującej tę zależność. To specyficzne zachowanie można wytłumaczyć zakładając, że stan TICT jest w tym przypadku tworzony bez pokonywania bariery energetycznej  $E_1$ . Jest to możliwe w odniesieniu do cząsteczek ze wstępną preorientacją grupy elektronodonorowej w stosunku do pierścienia benzenowego o kąt większy niż kąt odpowiadający występowaniu maksimum na krzywej energii potencjalnej stanu wzbudzonego. Biorąc pod uwagę fakt, że cząsteczka taka jest w stanie podstawowym reprezentowana przez zbiór konformerów o różnym kącie pomiędzy grupą dialkiloaminową i pierścieniem benzenowym, można się spodziewać, że stan TICT może tu tworzyć się w dwójaki sposób. Po pierwsze w sposób "klasyczny", tj. poprzez stan LE, a po drugie — w wyniku bezpośredniego wzbudzenia do stanu, który relaksuje bezpośrednio do stanu TICT. W tej sytuacji ogólny schemat kinetyczny, opisujący zachowanie się cząsteczek 26DMM i MOR przybiera następującą postać:



W odniesieniu do analizowanego, specyficznego przypadku, przybliżenie fotostacjonarne jest takie samo jak w klasycznym przypadku fluorescencji podwójnej, jednakże wyrażenia opisujące wydajności kwantowe  $\Phi_{LE}$  i  $\Phi_{TICT}$  przybierają inną postać niż równania (1) i (2), mianowicie:

$$\Phi_{LE} = \frac{k_{bf} \bar{k}}{(k_a^0 + k_{af}^1)(k_b^0 + \bar{k}) + k_b^0 \bar{k}} \quad (8)$$

$$\Phi_{TICT} = \frac{k_{af}^1 (k_b^0 + \bar{k})}{(k_a^0 + k_{af}^1)(k_b^0 + \bar{k}) + k_b^0 \bar{k}} \quad (9)$$



Rys. 2. Zależność stosunku wydajności kwantowych emisji ze stanów TICT i LE [ $\ln(\Phi_{TICT}/\Phi_{LE})$ ] od temperatury ( $T$ ) (typy sond oznaczono na rysunku):  $\square$  — sonda "wolna",  $\circ$  — sonda przyłączona do PS; rozpuszczalniki: a) i b) — THF, c) i d) — DMF, e) i f) — toluen

Fig. 2. Temperature dependence of the fluorescence intensity ratio for emissions from TICT and LE states  $\ln(\Phi_{TICT}/\Phi_{LE})$ . Type of probe:  $\square$  — free probe,  $\circ$  — probe attached to PS; solvent: THF (a and b), DMF (c and d) and toluene (e and f)

Połączenie równań (8) i (9) daje równanie (10):

$$\frac{\Phi_{TICT}}{\Phi_{LE}} = \frac{k_{of}^1 (k_b^0 + \bar{k})}{k_{of}^0 \bar{k}} \quad (10)$$

Również i tu można uwzględnić, że zwykle  $\bar{k} > k_b^0$ , zatem,

$$\frac{\Phi_{TICT}}{\Phi_{LE}} = \frac{k_{of}^1 \bar{k}}{k_{of}^0 \bar{k}} \quad (11)$$

W obszarze bardzo niskiej temperatury tworzenie stanu TICT ze stanu LE oraz proces powrotny TICT  $\rightarrow$  LE mogą zostać pominięte ze względu na duże wartości energii  $E_1$  i  $E_2$  w porównaniu z  $k_{of}^1$ ; stąd równanie (11) można uproszczyć do postaci

$$\frac{\Phi_{TICT}}{\Phi_{LE}} = \frac{k_{of}^1}{k_{of}^0} \quad (12)$$

Wynika z tego, że wykres  $\ln(\Phi_{TICT}/\Phi_{LE})$  w funkcji

$1/T$  w obszarze bardzo niskiej temperatury (temperatury nieznacznie wyższej od temperatury topnienia rozpuszczalnika) powinien stanowić zależność liniową o nachyleniu  $-hv_1c/k$ .

Na podstawie danych doświadczalnych można obliczyć odpowiednie energie aktywacji. Przyjęcie proponowanego schematu z rysunku 1 prowadzi do wniosku, że w obszarze bardzo niskiej temperatury nachylenie prostej winno być równe wartości  $\varepsilon = -hv_1c$ . W obszarze niskiej temperatury nachylenie to odpowiada wartości energii równej ok.  $-hv_1c = 30 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 20\%$ ) w przypadku "wolnej" cząsteczki sondy i ok.  $-hv_1c = 225 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 10\%$ ) w przypadku cząsteczki sondy przyłączonej do łańcucha polimerowego. W odniesieniu do cząsteczki MOR w THF wartości te wynoszą odpowiednio  $15 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 20\%$ ) i  $240 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 10\%$ ). Według Rettiga [18], energia aktywacji aktywowanej termicznie fluorescencji podobnego typu cząsteczki (*p*-cyjanodialkiloaniliny) oscyluje w przedziale od  $95 \text{ cm}^{-1}$  do  $240 \text{ cm}^{-1}$ . Wyniki otrzymane w niniejszej pracy są więc tego samego rzędu wielkości.

W temperaturze bliskiej temperaturze topnienia rozpuszczalnika ( $T_M$ ) można zaobserwować wyraźny wzrost nachylenia prostej. W tym obszarze szybkość procesu TICT  $\rightarrow$  LE może być nadal pomijana względem  $k_{of}^1$ , lecz tworzenie się stanu TICT z LE staje się termodynamicznie możliwe. Gdy przyjmie się takie założenie, zależność  $\ln \Phi_{\text{TICT}}/\Phi_{\text{LE}} = f(1/T)$  może być opisana równaniem:

$$\frac{\Phi_{\text{TICT}}}{\Phi_{\text{LE}}} = \frac{k_{of}^1 \bar{k}}{k_{bf}} \quad (13)$$

Równanie (13) pokazuje, że nachylenie prostej  $\ln(\Phi_{\text{TICT}}/\Phi_{\text{LE}})$  będzie zawierało dwie różne energie aktywacji: jedną związaną z tworzeniem stanu TICT ze stanu LE, a drugą dotyczącą termicznie aktywowanej fluorescencji ze stanu TICT. Można zatem przyjąć, że nachylenie prostej jest równe  $-(E_1 + hv_1c)$ . Różnica pomiędzy nachyleniem prostej w obszarze niskiej i bardzo niskiej temperatury daje energię aktywacji tworzenia stanu TICT.

Specyficzne są również właściwości cząsteczki PIP zmierzone w roztworze THF, kiedy wszystkie punkty doświadczalne w całym badanym zakresie temperatury leżą w obszarze poniżej wartości  $T_M$  [20]. Interpretując zjawisko w sposób klasyczny można stwierdzić, że nachylenie prostych opisuje wartość  $E_2 - (E_1 + hv_1c)$ , jest zatem wartością entalpii tworzenia stanu TICT. Wartości te wynoszą odpowiednio  $\Delta H = -3,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  w przypadku cząsteczki "wolnej" oraz  $\Delta H = -2,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  w przypadku sondy przyłączonej do łańcucha polimerowego. Wskazują one, że łańcuch polimerowy, oprócz wpływu na krzywą energii potencjalnej stanu podstawowego, wywiera również wpływ na kształt krzywej energii potencjalnej stanu wzbudzonego. Badane sondy zachowują się w różny sposób i wyznaczenie wartości energii aktywacji oraz entalpii tworzenia stanu TICT jest możliwe tylko w niektórych układach. Uzyskane z

T a b e l a 1. Zestawienie wyznaczonych energii aktywacji procesów tworzenia stanów fluorescujących (LE i TICT) badanych cząsteczek sond (w kJ/mol)

T a b l e 1. Calculated activation energies of fluorescing states formation (LE and TICT) for molecules tested (kJ mol<sup>-1</sup>)

Rozpuszczalnik	Stan sondy	Energia aktywacji i entalpia kJ/mol	Rodzaj sondy						
			DMAB	DEAB	PYR	PIP	MOR	26DMM	
Toluen	"wolna"	$-E_1 - \varepsilon_1$ $-\varepsilon_1$ $E_2 - E_1 - \varepsilon_1$		5,24 3,7					
	związana z PS	$-E_1 - \varepsilon_1$ $-\varepsilon_1$ $E_2 - E_1 - \varepsilon_1$	2,4		1,5	10,1	5,28	10,8	
DMF	"wolna"	$-E_1 - \varepsilon_1$ $-\varepsilon_1$ $E_2 - E_1 - \varepsilon_1$	1,4		3,7 0,4	5,3	6,32	1,4	
	związana z PS	$-E_1 - \varepsilon_1$ $-\varepsilon_1$ $E_2 - E_1 - \varepsilon_1$	2,3	9,7		2,8	3,9	2,3 0,4	
THF	"wolna"	$-E_1 - \varepsilon_1$ $-\varepsilon_1$ $E_2 - E_1 - \varepsilon_1$	5,6	6,4			3,5 0,2	2,6 0,4	
	związana z PS	$-E_1 - \varepsilon_1$ $-\varepsilon_1$ $E_2 - E_1 - \varepsilon_1$	6,1	7,2		1 3,18	3,7 2,1	8,6 2,9	8 2,8

analizy zależności  $\ln(\Phi_{\text{TICT}}/\Phi_{\text{LE}}) = f(1/T)$  dane są zestawione w tabeli 1.

Analiza danych zawartych w tabeli 1 wskazuje na kilka istotnych właściwości, które mogą być spowodowane przyłączeniem cząsteczki sondy do łańcucha polimeru. Najważniejszy wniosek wynikający z tej analizy to fakt, że obecność łańcucha polimerowego tylko w sposób nieznaczny wpływa na energię aktywacji procesu tworzenia stanu TICT ze stanu LE. Łańcuch polimerowy również w niewielkim stopniu wpływa na entalpię procesu  $\text{LE} \rightarrow \text{TICT}$ , z tym, że trudno wpływ ten uogólnić, ponieważ w przypadku rozmaitych sond jest on różny.

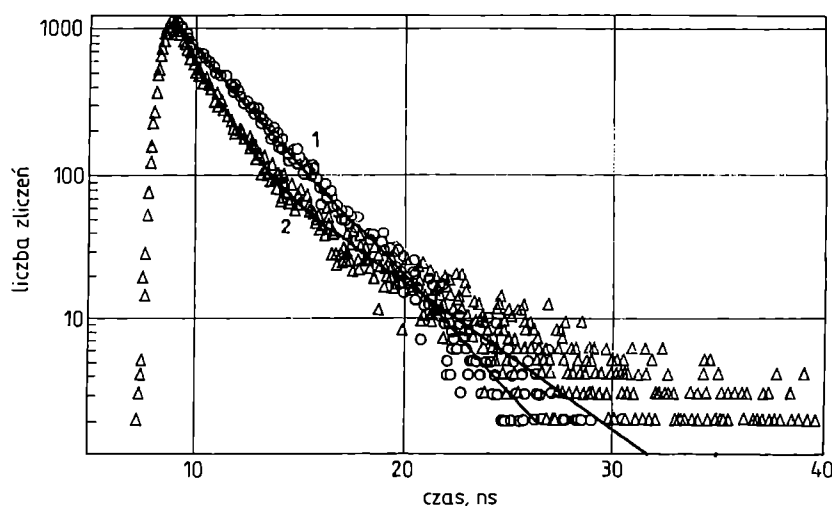
Z prac Rettiga oraz Tazuke [18, 19] wynika, że czynnikiem limitującym szybkość tworzenia stanu TICT jest lepkość środowiska. Nasze badania wskazują, że obecność łańcucha polimerowego, do którego przyłączona jest cząsteczka tworząca stan TICT nie wpływa jednak w sposób zasadniczy na kinetykę tworzenia tego stanu, tzn. nie zmienia lokalnej lepkości w stopniu istotnym z punktu widzenia równowagi pomiędzy stanem LE i TICT. Jednocześnie trzeba podkreślić, że łańcuch polimerowy najprawdopodobniej wywiera wpływ na wartość energii separującej najniżej położony poziom oscylacyjny  $\nu_0$  i następny wyższy (o mniej wzbudzonej fluorescencji) poziom oscylacyjny  $\nu_1$ . Obecność łańcucha polimerowego zwiększa tę różnicę o ok.  $195\text{--}225\text{ cm}^{-1}$  ( $0,6\text{--}2,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Zatem z danych doświadczalnych wynika, że związany z sondą łańcuch polimerowy wpływa w sposób istotny na relaksację oscylacyjną cząsteczki sondy, a jednocześnie nie zmienia wyraźnie termodynamiki równowagi pomiędzy stanami LE i TICT. Większość analizowanych wyników doświadczalnych świadczy o tym, że w układach polimerowych następuje zmniejszanie się wartości  $k_{\text{yf}}$ . Obserwacja ta su-

geruje, że obecność łańcucha polimerowego powoduje stabilizację stanu wzbudzonego badanych cząsteczek.

### Wpływ łańcucha polimerowego na czas życia fluorescencji sond

W rozważaniach nad kinetyką zmian zachodzących w stanach wzbudzonych badanych cząsteczek, danymi, które mogą wnieść istotne informacje związane z ich charakterem, a zwłaszcza ze specyfiką oddziaływań sonda-łańcuch polimerowy, są czasy życia tych stanów. Sondy charakteryzowaliśmy bądź w czystym rozpuszczalniku, bądź w roztworze (bardzo rozcieńczonym) polimeru. Trzeba jednak zaznaczyć, że ze względu na kowalencyjne przyłączenie sondy do łańcucha polimeru, stężenie fragmentów polimerowych w najbliższym otoczeniu sondy jest większe niż w całej objętości roztworu. Dlatego też w przypadku układów polimerowych otoczkę solwacyjną można traktować jako składającą się z dwu różnego typu rozpuszczalników. Jednocześnie należy mieć świadomość, że charakterystyka fizykochemiczna jednego z tych "składników rozpuszczalnika" (łańcucha polimerowego) rządzi się innymi prawami niż prawa określające właściwości małych cząsteczkowych rozpuszczalników.

We wcześniejszych fragmentach pracy wykazaliśmy, że łańcuch polimerowy, do którego jest przyłączona cząsteczka sondy, tylko w nieznaczny sposób wpływa na jej właściwości. Z badań nad wpływem temperatury na równowagę  $\text{LE} \leftrightarrow \text{TICT}$  można wnioskować, że łańcuch polimerowy stabilizuje stan fluoryzujący, co winno znaleźć odzwierciedlenie w czasach życia tego stanu. Rysunek 3 przedstawia zapis krzywej zaniku fluorescencji w toluenie sondy DMAB w stanie "wolnym" i przyłączonej do łańcucha PS. Nawet pobieżna analiza



Rys. 3. Krzywe zaniku fluorescencji w toluenie sondy DMAB w stanie "wolnym" (O, krzywa 1) i przyłączonej do PS ( $\Delta$ , krzywa 2); pomiaru czasu życia fluorescencji dokonano w odniesieniu do długości fali odpowiadającej występowaniu maksymalnej intensywności fluorescencji ze stanu TICT

Fig. 3. Fluorescence decay curve for DMAB probe "free" (O, curve 1) and attached to PS ( $\Delta$ , curve 2), in toluene; lifetime measurement performed at the wavelength at which intensity of fluorescence from TICT state attained maximum

**Tabela 2.** Zmierzone czasy życia fluorescencji ( $\tau$ ) cząsteczek sond "wolnych" i przyłączonych do łańcucha PS w różnych rozpuszczalnikach (pomiarów czasów życia fluorescencji dokonywano w odniesieniu do długości fali odpowiadającej występowaniu maksimum fluorescencji ze stanu TICT)

**Table 2.** Measured fluorescence lifetimes ( $\tau$ ) for free and polymer (PS) bound molecules in THF, DMF and toluene solutions (lifetime measurements were performed for wavelengths at which maximum intense fluorescence from TICT states is observed)

Rodzaj sondy	Stan sondy	DMF		THF		Toluen	
		$\tau$ , ns	$\Phi$ <sup>1)</sup>	$\tau$ , ns <sup>2)</sup>	$\Phi$	$\tau$ , ns <sup>2)</sup>	$\Phi$
DMAB	"wolna" związana z PS	4,0	0,033	4,11	0,088	3,27	0,1
		4,12	0,027	4,33	0,07	2,27 7,9	0,09
DEAB	"wolna" związana z PS	6	0,038	4,27	0,063	3,59	0,07
		6,1	0,036	4,85	0,1	4,26	0,06
PYR	"wolna" związana z PS	3,3	0,025	3,66	0,11	2,54	0,12
		3,7	0,024	2,42	0,06	1,45	0,07
				5,11		7,27	
PIP	"wolna" związana z PS	4,7	0,043	3,8	0,13	2,95	0,15
		5	0,041	4,06	0,09	3,58	0,1
MOR	"wolna" związana z PS	7,3	0,063	4,22	0,15	2,34	0,17
		6,11	0,044	1,69	0,12	1,68	0,1
				4,9		5,56	
26DMM	"wolna" związana z PS	7,9	0,1	2,3	0,19	2,99	0,18
		7,5	0,07	2,18	0,16	2,11	0,16
				5,73		5,84	

<sup>1)</sup>  $\Phi$  — wydajność kwantowa fluorescencji.

<sup>2)</sup> Dwie wartości dotyczące sondy w postaci związanej z PS odpowiadają krzywej bieksponentialnej.

danych przedstawionych na tym rysunku wskazuje, że w przypadku sondy "wolnej" mamy do czynienia z monoeksponentialnym zanikiem fluorescencji, podczas gdy w przypadku cząsteczki przyłączonej do łańcucha PS krzywa zaniku jest bardziej złożona i charakteryzuje się istnieniem co najmniej dwu emitujących stanów wzbudzonych, z których jeden ma czas życia krótszy a drugi dłuższy niż czas życia fluorescencji cząsteczki "wolnej".

Tabela 2 zawiera zmierzone czasy życia fluorescencji badanych sond "wolnych" i przyłączonych do łańcucha PS.

Oceny przedstawionych w tabeli 2 wyników nie można dokonać w oderwaniu od badań przeprowadzonych w mieszaninie rozpuszczalników. Rotkiewicz i Kölher [21] badając *p*-cyano-(*N,N*-dimetyloanilinę) w mieszaninach węglowodór-chlorowcówęglowodór zauważyli, że krzywą zaniku (zdolność rozdziela 200 ps) można opisać jako monoeksponentialną zarówno w czystym rozpuszczalniku, jak i w mieszaninie rozpuszczalników. Charakterystyczną cechą jest to, że czas życia fluorescencji przechodzi przez minimum w obszarze zawartości polarnego rozpuszczalnika wahającej się w przedziale 20—40% oraz że czas ten przedłuża się ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Interesujące są obserwacje opisane przez grupę D. Philipsa [22], która badała właściwości estru kwasu *p*-(*N,N*-dimetyloamino)benzoesowego, a więc związku należącego do tej samej grupy co opisywane przez nas sondy. Autorzy ci

disponowali aparaturą o dużej zdolności rozdzielczej, stąd możliwość bardziej precyzyjnych pomiarów, które wykazały, że w czystym pentanie obserwuje się monoeksponentialną krzywą zmian intensywności fluorescencji. Niewielki dodatek acetonitrylu daje krzywą bieksponentialną, a w przypadku dalszego wzrostu stężenia polarnego rozpuszczalnika — nawet trieksponentialną. Również i ci autorzy zaobserwowali, że czas fluorescencji przedłuża się ze zwiększaniem polarności mieszaniny rozpuszczalników. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że emitujące stany mogą być w różnym stopniu stabilizowane przez rozpuszczalnik. Stany silniej stabilizowane emitują w bardziej długofalowym obszarze, a słabiej stabilizowane — w obszarze krótkofalowym, przy czym cząsteczki te najprawdopodobniej mogą powracać do stanu LE.

W świetle tych obserwacji, na podstawie danych zebranych w tabeli 2 można stwierdzić, że:

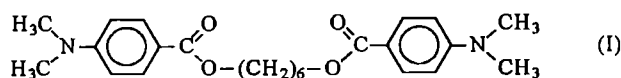
- wzrost polarności rozpuszczalnika przedłuża czas życia fluorescencji;
- zanik fluorescencji cząsteczek sond "wolnych" prowadzi do krzywej monoeksponentialnej;
- w przypadku sond przyłączonych do PS (z wyjątkiem PIP) krzywe zaniku w toluenie i w THF stają się bieksponentialne, a charakterystyczne jest to, że czas życia jednej ze składowych jest dłuższy od czasu życia sondy "wolnej", drugiej zaś wyraźnie krótszy;
- obecność łańcucha polimerowego przedłuża czas życia fluorescencji we wszystkich przypadkach z

wyjątkiem sond MOR i 26DMM w DMF.

Tak więc łańcuch polimerowy wywiera zupełnie inny wpływ niż dodatek do roztworu drugiego rozpuszczalnika. Polarność łańcucha PS jest zbliżona do polarności toluenu. Rozpuszczenie układu polimericznego w bardziej polarnych rozpuszczalnikach, takich jak THF lub DMF, powinno w rezultacie prowadzić do krótszego czasu życia niż czas życia sondy "wolnej", a to dlatego, że łańcuch polimeru może wносить niepolarny wkład w otoczkę solwatacyjną. Efekt ten jednak występuje tylko w przypadku MOR i 26DMM w DMF, a w pozostałych przypadkach obserwuje się efekt przeciwny: polimeryczne pochodne sond charakteryzują się wyraźnym przedłużeniem czasu życia fluorescencji.

Zjawisko to można wytłumaczyć tylko znacznie dłuższym czasem potrzebnym na reorientację określonego fragmentu łańcucha polimerowego. Reorientacja dotyczy wyłącznie określonego fragmentu łańcucha polimerowego, a nie całej makrocząsteczki, gdyż podczas reorientacji całych makrocząsteczek, z uwzględnieniem polidispersyjności polimeru, powinno się zaobserwować krzywą zaniku o bardzo złożonym multieksponeńcjalnym charakterze.

Inną charakterystyczną cechą wynikającą z analizy danych zawartych w tabeli 2 stanowi pojawienie się drugiej składowej zaniku o czasie życia krótszym niż czas życia fluorescencji sond "wolnych". Efekt ten występuje w toluenie i THF. Pierwsze prawdopodobne wyjaśnienie tego zjawiska polegało na przyjęciu założenia, że istnienie dwu emitujących stanów wiąże się z tworzeniem wewnątrzcząsteczkowych ekscymerów [23]. Weryfikacją tej możliwości było zbadanie 1,6-[*p*-(*N,N*-dimetyloamino)dibenzoenu]heksylenu (wzór (I)) potraktowanego jako dimer użytej przez nas "wolnej" sondy DMAB:



Wynikiem pomiarów czasów życia fluorescencji tego związku we wszystkich trzech stosowanych przez nas rozpuszczalnikach były monoeksponencjalne krzywe zaniku o czasach odpowiednio: w toluenie 6,6 ns, w THF 8,5 ns oraz w DMF 4,1 ns.

Zmierzone czasy życia fluorescencji tego związku w toluenie i THF są prawie dokładnie dwa razy dłuższe niż jego monomerycznego odpowiednika — DMAB. Obserwacja ta wskazała, że tłumacząc prezentowane właściwości nie możemy wykluczyć możliwości tworzenia wewnątrzcząsteczkowych ekscymerów. Pewnym kontrargumentem przemawiającym przeciw temu wyjaśnieniu jest całkowity brak składowej o czasie życia fluorescencji charakterystycznym dla pojedynczych cząsteczek, gdyż wskazuje to na 100-proc. wydajność tworzenia ekscymeru, co wydaje się mało prawdopodobne.

Bieksponeńcjalny zanik czasu życia fluorescencji obserwuje się w odniesieniu do związanych z PS sond w

toluenie oraz w THF. Jednakże w tym przypadku do wyjaśnienia obserwowanych zjawisk nie możemy przyjąć koncepcji tworzenia wewnątrzcząsteczkowych ekscymerów, a to ze względu na fakt, że czas życia jednej ze składowych fluorescencji jest znacznie krótszy niż czas życia sond "wolnych". Składową o dłuższym czasie życia można w tym przypadku przypisać emisji ze stanu TICT dodatkowo stabilizowanego obecnością łańcucha polimerowego albo możliwością istnienia relaksacji związanej z odwróconym procesem TICT → LE [22]. W świetle danych literaturowych trudno jest jednak wyjaśnić istnienie drugiej składowej o charakterystycznym, krótszym czasie życia. Możliwym wytłumaczeniem jest przyjęcie proponowanego przez Howella i współpracowników [22] oraz Meecha i Philipsa [24] mechanizmu zakładającego powstanie kompleksów sonda/rozpuszczalnik o czasie życia rzędu kilkuset pikosekund. W układach polimerowych czas życia takich kompleksów może być dłuższy ponieważ łańcuch polimeru znacznie wolniej ulega relaksacji. W przypadku badanych sond przyłączonych do PS czas życia byłby o ok. 100% dłuższy.

#### Wpływ łańcucha polimerowego na rotacyjną depolaryzację fluorescencji sond

Wynikająca z rotacyjnych ruchów Browna depolaryzacja fluorescencji jest często stosowana w badaniach ruchu cząsteczek w roztworach. Podstawy teorii tego zjawiska zostały opisane przez Levshina [25] i Perrina [26]. Gdy liniowo spolaryzowane światło pada na roztwór, w którym anizotropowo fluoryzujące cząsteczki są uporządkowane przypadkowo, to wartość polaryzacji fluorescencji emitowanej przez układ stanowi wskaźnik czasu relaksacji rotacyjnej fluoryzującej cząsteczki w stosunku do czasu życia stanu wzbudzenia. Polaryzację fluorescencji opisuje się zwykle, określając stopień polaryzacji  $p$ :

$$p = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}) \quad (14)$$

lub określając anizotropię emisji  $r$ :

$$r = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp}) \quad (15)$$

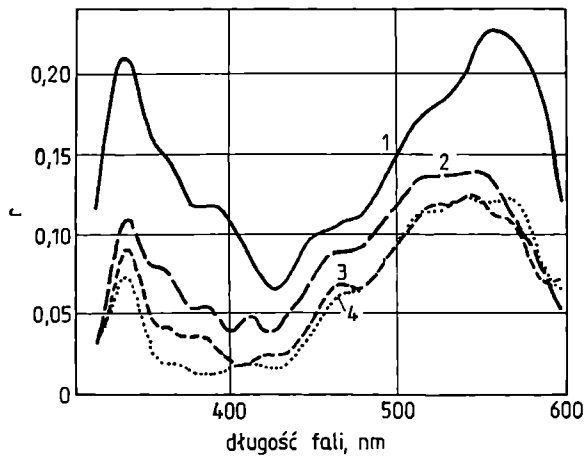
gdzie:  $I_{\parallel}$  i  $I_{\perp}$  — składniki fluorescencji, których optyczne wektory są odpowiednio równoległe i prostopadłe w stosunku do optycznego wektora światła padającego.

W przypadku prostego modelu cząsteczki kulistej, depolaryzację rotacyjną opisuje równanie Perrina [26]:

$$\frac{1}{r_{obs}} = \frac{1}{r_0} \left( 1 + \frac{\tau_f kT}{V\eta} \right) \quad (16)$$

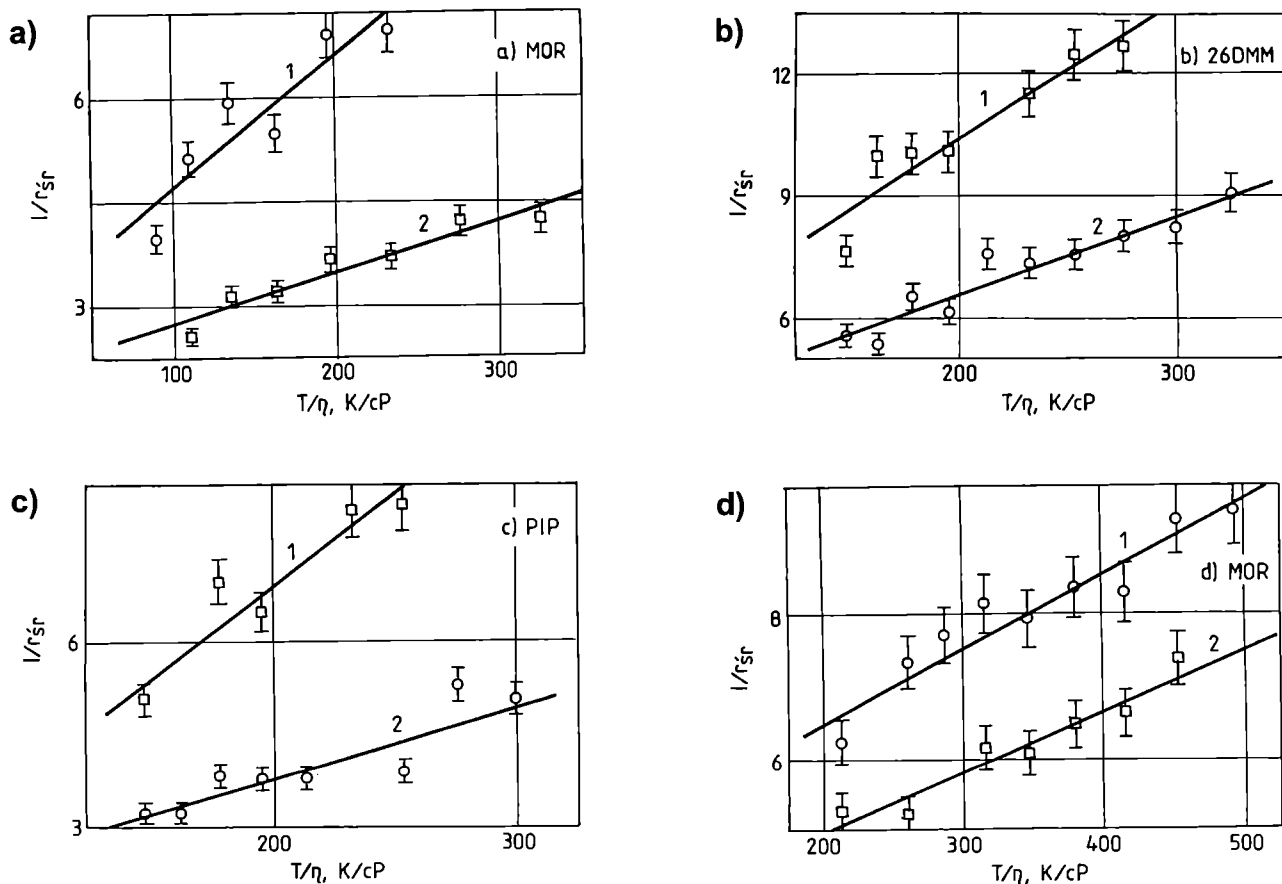
gdzie:  $r_{obs}$  — anizotropia emisji opisana równaniem Perrina,  $r_0$  — graniczna anizotropia fluorescencji,  $\tau_f$  — czas życia fluoryzującej cząsteczki,  $k$  — stała Boltzmana,  $\eta$  — lepkość rozpuszczalnika,  $V$  — objętość cząsteczki fluoryzującego związku z jego otoczką solwatacyjną.





Rys. 4. Wpływ temperatury na zmiany anizotropii emisji ( $r$ ) cząsteczki PIP w DMF (stężenie chromoforu ok.  $1 \cdot 10^{-5}$  mol  $\cdot$  dm $^{-3}$ ); temperatura: 1 —  $-25^{\circ}\text{C}$ , 2 —  $-15^{\circ}\text{C}$ , 3 —  $0^{\circ}\text{C}$ , 4 —  $+20^{\circ}\text{C}$

Fig. 4. Fluorescence anisotropy changes recorded for PIP in DMF at temperatures: 1 —  $-25^{\circ}\text{C}$ , 2 —  $-15^{\circ}\text{C}$ , 3 —  $0^{\circ}\text{C}$ , 4 —  $+20^{\circ}\text{C}$ ; chromophore concentration  $c \approx 1 \cdot 10^{-5}$  M



Rys. 5. Zależność odwrotności średniej anizotropii emisji ( $1/r_s$ ) wybranych sond w funkcji temperatury ( $T$ ) i lepkości rozpuszczalnika ( $\eta$ ). Typ sondy podany na rysunku, rozpuszczalnik: a) oraz b) — toluen, c) oraz d) — DMF; 1 — sonda "wolna", 2 — sonda przyłączona do PS

Fig. 5. Reciprocal fluorescence anisotropy as a function of temperature and solvent viscosity for selected probes; measurements performed in toluene (a, b) and DMF (c, d); 1 — free probe, 2 — probe attached to PS

W literaturze brak w zasadzie danych na temat anizotropii fluorescencji opisywanych w tej pracy sond. W odniesieniu do wzorcowego 4-(dimetyloamino)benzoni-trylu należy wspomnieć o pierwszych pracach dotyczących właściwości tego związku, gdzie również przedstawiono wyniki pomiarów anizotropii fluorescencji [17, 27]. Z nowszych prac należy odnotować pracę Fisza i van Hoeka [28], w której na podstawie badań zaniku anizotropii z rozdzielczością pikosekundową przeprowadzono dyskusję o charakterze stanów emitujących, w szczególności stanu TICT, oraz pracę Nordio i współpracowników opisującą zależność polaryzacji fluorescencji DMABN od temperatury [29].

Ze względu na brak aparatury pozwalającej badać zanik anizotropii, do oceny wpływu łańcucha polimero-wego na polaryzację fluorescencji sondy mogliśmy wykorzystać wyłącznie badania zależności anizotropii emisji od temperatury. Rysunek 4 przedstawia dla przykładu odpowiednią zależność dotyczącą PIP w DMF.

Analiza danych jest w najprostszym przypadku możliwa przy użyciu wspomnianego już wcześniej rów-

niania Perrina (16). Otrzymane w ten sposób wyniki pomiarów zmian anizotropii emisji w funkcji  $T/\eta$  w dwu różnych rozpuszczalnikach (toluenu i DMF) kilku wybranych sond przedstawia rys. 5.

Wartości  $T/\eta$  obliczyliśmy na podstawie dostępnych w literaturze wartości lepkości w różnej temperaturze [30]. Ze względu na brak danych dotyczących czasu życia emitujących fluorescencję stanów LE, w niniejszym punkcie przeprowadzimy analizę porównawczą wyników wyłącznie w odniesieniu do stanów TICT.

Nawet pobieżna analiza danych z rys. 5 wskazuje na wyraźny wpływ łańcucha polimerowego na właściwości luminescencyjne badanych sond. Równanie Perrina (16) wskazuje, że wartość kąta nachylenia prostej opisującej zależność  $1/r_{obs}$  od  $T/\eta$  jest wprost proporcjonalna do czasu życia fluoryzującej cząsteczki ( $\tau_f$ ) i odwrotnie proporcjonalna do objętości zajmowanej przez cząsteczkę sondy razem z jej otoczką solwatacyjną ( $V$ ). Można zatem sądzić, że łańcuch polimerowy wyraźnie zwiększa objętość jaką zajmują badane sondy wraz z ich otoczką solwatacyjną. W tabeli 3 zestawiono dane charakterystyczne wynikające z równania Perrina oraz obliczone na tej podstawie objętości sondy wraz z otoczką solwatacyjną.

T a b e l a 3. Wybrane charakterystyczne wartości doświadczalne wynikające z równania Perrina (16) oraz obliczone wartości objętości zajmowanych przez sondę wraz z jej otoczką solwatacyjną ( $V$ )

T a b l e 3. Selected characteristic properties evaluated from Perrin equation (16) as well as the probe volumes along with volume of its solvent cage ( $V$ )

Sonda	Rozpuszczalnik	$1/r_0$	$\eta/T \cdot 10^4$ $N \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$	$\tau_f, ns$	$V \cdot 10^{-3}, \text{Å}^3$
MOR	DMF	2,76	1,90	7,30	1,46
MOR + PS	DMF	2,01	0,74	6,11	2,29
26DMM	DMF	3,54	3,40	7,90	1,13
26DMM + PS	DMF	2,71	1,90	7,50	1,48
PIP	DMF	0,81	3,00	4,70	0,175
PIP + PS	DMF	1,49	1,20	5,00	0,763
MOR	Toluen	4,4	1,40	2,34	0,91
MOR + PS	Toluen	3,28	0,84	5,56 2,11	2,67 1,01

Obliczone efektywne objętości sondy wynoszą więc  $(1-2) \cdot 10^3 \text{Å}^3$  (z wyjątkiem PIP i PIP + PS). Wartość ta jest o ok. dwa rzędy większa niż przyjmowana do obliczeń momentu dipolowego objętości wnęki Onsagera [9]. Z dostępnych danych literaturowych wynika wprawdzie, że wyznaczona z zastosowaniem równania Perrina objętość relaksującej cząsteczki znacznie przekracza obliczoną objętość wnęki Onsagera [31, 32], jednak mimo to należy stwierdzić, że obecność łańcucha polimerowego w sposób wyraźny zwiększa objętość zajmowaną przez sondę wraz z jej otoczką. Według

uzyskanych w tej pracy danych, wzrost ten wynosi od 30% do ok. 460%. Uwzględniając nawet fakt, że w badaniu polaryzacji fluorescencji ze względu na silne osłabienie natężenia promieniowania zarówno wzbudzającego, jak i analizowanego możliwe są duże błędy pomiarowe, to jednak następuje wyraźne zwiększenie objętości wszystkich badanych sond i ich otoczek w przypadku cząsteczek sond przyłączonych do łańcucha PS. Jednoznacznie wskazuje to na współudział dużego fragmentu łańcucha polimerowego w rotacyjnej relaksacji układu sonda/polimer oraz na to, że oddziaływanie takie ma promień większy niż oddziaływanie w układzie sonda/czysty rozpuszczalnik.

## PODSUMOWANIE

— Z analizy wpływu temperatury na podwójną fluorescencję wynika, że obecność łańcucha polimerowego tylko w nieznaczny sposób zmienia energię aktywacji procesu tworzenia stanu TICT ze stanu LE i entalpię procesu  $LE \rightarrow TICT$ . Łańcuch polimeru wpływa najprawdopodobniej jedynie na relaksację oscylacyjną cząsteczki-sondy, zwiększając różnicę energetyczną pomiędzy najniższym wzbudzonym poziomem oscylacyjnym  $v_0$  i następnym wyższym poziomem oscylacyjnym  $v_1$  o 0,6—2,4  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Obecność łańcucha polimerowego stabilizuje stan wzbudzony badanych cząsteczek.

— Pomiarów czasów życia emitujących fluorescencję stanów TICT wskazują na silny wpływ łańcucha polimerowego na zachowanie się badanych cząsteczek. Jest to zwłaszcza widoczne w średniopolarnym i niepolarnym rozpuszczalniku (THF, toluen), gdzie obserwuje się emisję z dwu różnych źródeł. Emisję o dłuższym czasie życia można przypisać stanowi TICT dodatkowo stabilizowanemu obecnością łańcucha polimerowego, natomiast emisję o krótszym czasie życia mogą wykazywać kompleksy sonda/roztwór, których czas życia powinien być dłuższy w przypadku sond przyłączonych do łańcucha polimerowego ze względu na bliskość tego znacznie wolniej relaksującego łańcucha.

— Dzięki zmierzonym czasom życia emitujących fluorescencję stanów TICT oraz pomiarom anizotropii fluorescencji możliwe było obliczenie efektywnej objętości zajmowanej przez sondę wraz z jej otoczką solwatacyjną. Wartości te wynoszą  $(1-2) \cdot 10^3 \text{Å}^3$  (z wyjątkiem PIP i PIP + PS), przy czym obecność łańcucha polimerowego w sposób wyraźny zwiększa objętość zajmowaną przez sondę i jej otoczkę. Wskazuje to na współudział dużego fragmentu łańcucha polimerowego w rotacyjnej relaksacji układu sonda/polimer oraz na fakt, że oddziaływanie to ma zasięg większy niż oddziaływanie w układzie sonda/czysty rozpuszczalnik.

Praca była finansowana przez Komitet Badań Naukowych, grant 3T0 9A 012 11 oraz dotacje w ramach badań własnych BW-21/93.

## LITERATURA

1. Lippert E., Lüder W., Boos H.: w "Advances in Molecular Spectroscopy" (red. Mangini A.), Pergamon Press, Oxford 1962.
2. Rotkiewicz K., Grellmann K. H., Grabowski Z. R.: *Chem. Phys. Lett.* 1973, **19**, 315.
3. Rotkiewicz K., Grabowski Z. R., Jasny J.: *Chem. Phys. Lett.* 1975, **34**, 55.
4. Rotkiewicz K., Grabowski Z. R., Krówczyński A., Kühnle W.: *J. Luminescence* 1976, **12/13**, 377.
5. Grabowski Z. R., Dobkowski J.: *J. Luminescence* 1980, **22**, 37.
6. Grabowski Z. R.: *Acta Phys. Pol.* 1987, **A71**, 743.
7. Rotkiewicz K., Rettig W.: *J. Luminescence* 1992, **54**, 221.
8. Dobkowski J., Kikor-Kamińska E., Koput J., Siemiarczuk A.: *J. Luminescence* 1983, **27**, 339.
9. Grabowski Z., R., Dobkowski J.: *Appl. Chem.* 1983, **55**, 245.
10. Grabowski Z. R., Dobkowski J., Kühnle W.: *J. Mol. Struc.* 1984, **114**, 93.
11. Dobkowski J., Herbich J., Waluk J.: *J. Luminescence* 1989, **44**, 149.
12. Rotkiewicz K., Rubaszewska W.: *J. Luminescence* 1982, **27**, 221.
13. Bajorek A., Pączkowski J.: *Polimery* 2000, **45**, 792.
14. Kikor-Kamińska E., Rotkiewicz K., Grabowska A.: *Chem. Phys. Lett.* 1978, **58**, 379.
15. Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Siemiarczuk A., Cowley D., Bauman W.: *Nouv. J. Chim.* 1979, **9**, 443.
16. Bajorek A., Pączkowski J.: *Macromolecules* 1998, **31**, 86.
17. Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Rubaszewska W., Kikor-Kamińska E.: *Acta Phys. Pol.* 1973, **A54**, 767.
18. Rettig W.: *J. Luminescence* 1980, **26**, 21.
19. (a) Hayashi R., Tazuke R., Franck C. W.: *Chem. Phys. Lett.* 1987, **135**, 123; (b) Hayashi R., Tazuke S., Frank C.: *Macromolecules* 1987, **20**, 123; (c) Tazuke S., Kun Guo R., Hayashi R.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1046; (d) Tazuke S., Kun Guo R., Hayashi R.: *Macromolecules* 1989, **22**, 729.
20. Bajorek A.: "Wpływ łańcucha polimerowego na właściwości fotochemiczne i fotofizyczne cząstek wykazujących istnienie stanu TICT", praca doktorska, UMK Toruń 1998.
21. Rotkiewicz K., Kölher G.: *J. Luminescence* 1987, **37**, 219.
22. Howell R., Jones A. C., Taylor A. G., Philips D.: *Chem. Phys. Lett.* 1989, **17**, 282.
23. Dahne S., Freyer W., Tenchners K., Dobkowski J., Grabowski Z. R.: *J. Luminescence* 1980, **22**, 37.
24. Meech R. S., Philips D.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1987, **83**, 1941.
25. Levshin V. L.: *Z. Phys.* 1924, **26**, 274.
26. Perrin F.: *J. Phys. Radium.* 1926, **7**, 390.
27. Dobkowski J., Kikor-Kamińska E., Koput J., Siemiarczuk A.: *J. Luminescence* 1983, **27**, 339.
28. Fisz J. J., van Hoek A.: *Chem. Phys. Lett.* 1997, **270**, 432.
29. Barbon A., Lettinga P., Nordio P. L.: *Chem. Phys.* 1995, **200**, 41.
30. "Handbook of Chemistry and Physics" (red. Lide D. R.), CRC Press, Inc., 76. wydanie, 1995/96, str. 6—248.
31. Matczak A., Bojarski P., Gryczyński I., Kuśba J., Kułak L., Bojarski C.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 1995, **90**, 91.
32. Hermant R. M.: "Highly Fluorescent Donor-Acceptor Systems. Fundamentals and Application", praca doktorska, Amsterdam 1990.

Otrzymano 14 I 2000 r.