

Библиотека
Департмана за физику

F-4134

UNIVERZITET U NOVOM SADU

Imre Gut

**POBUĐENO ELEKTRONSKO STANJE
NEKIH AROMATIČNIH MOLEKULA**

magistarski rad

Novi Sad, 1996

UNIVERZITET U NOVOM SADU

Imre Gut

**POBUĐENO ELEKTRONSKO STANJE
NEKIH AROMATIČNIH MOLEKULA**

magistarski rad

Novi Sad, 1996.

"Egzistencija predhodi esenciji" (Hajdeger) je moto egzistencijskog filozofa koji su poznavali i ljudi iz kamenog doba. Ne koristim ovu zamisao kao pokriće pred drugima za ovoliko kašnjenje ovog rada, ali potajno možda se to pravdam pred samim sobom. Jer prva velika esencija moga života je ovaj rad. A do nje se moralo proći za mene trnovit put egzistencije.

A taj put je počeo mnogo ranije, kada sam se kao fizičar uputio očevim stopama, još u doba studiranja. Pri odabiru teme diplomskog rada izbor je pao na temu iz molekulske spektroskopije kod prof. dr Ivana Janića. Naša saradnja je tada počela, nastavila se mojim zapošljavanjem u njegovoј laboratoriji na Institutu za fiziku, i nastavlja se i sada, posle njegovog penzionisanja. I ovaj rad je plod te saradnje. Naravno nije sve uvek išlo glatko, bilo je tu i nesporazuma, svada, a na kraju ipak je urodilo plodom. Esencija, koja je nažalost silom prilika postala egzistencija. Profesoru Janiću se ipak zahvaljujem na saradnji i pomoći.

Drugi značajan lik na tom usponu je profesorka dr Slobodanka Stanković. Ona je uvek bila prisutna, na početku da delimo studentske probleme, posle kada sam se zarazio virusom medicinske fizike da me vodi, bodri, štiti a i da grdi kada je trebalo. Bez njene podrške možda ne bi izdržao do kraja. Ovu priliku ču iskoristiti da joj izrazim zahvalnost za sve što je za mene učinila i zahvalnost što mi je i pored mnogih problema ipak pružila poverenje.

Ovaj magistarski rad je rađen na Institutu za fiziku Prirodnomočničkog fakulteta u Novom Sadu, kao teza na magistarskim studijama iz Medicinske fizike Univerziteta u Novom Sadu. Zahvaljujem se svima koji su na bili koji način doprineli izradi ovog rada. Među njima moram istaći mr Mariju Kakaš na pomoći i sugestijama oko problema iskrsljih tokom rada. Za lep grafički izgled se pobrinuo moj kolega Sava Božić čiji crteži predstavljaju vizualizaciju rezultata.

Iskoristio bih priliku da svima koji su zalutali nad ovim rečima, a pritom nisu zadremali od silnog zahvaljujem se..., odam tajnu kako sam zavoleo medicinsku fiziku. Još od srednje škole, sam želeo da postanem fizičar. Kada sam to i ostvario nisam ni bio svestan posledica koje to sa sobom nosi. Privučen naslovom, pročitao sam dramu Fizičari Direnmeta (Friedrich Dürrenmatt). U drami autor razmatra pitanje odgovornosti fizičara u mogućoj zloupotrebi primene njihovih rezultata. I kada su glavni likovi, tri fizičara, zatvoreni u ludnici uvideli paradoks situacije:

" Möbius: *Daj nam snage da u liku ludih budemo verni tajnama naše nauke.*

Newton: *Pretvorimo se u lude. Glumimo dalje kao Njutn.*

Einstein: *Svirajmo na violini Kraisler-a i Beethoven-a.*

Möbius: *Neka nam se ponovo pojavi Solomon!*

Newton: *Budimo ludi, ali mudri.*

Einstein: *U ropstvu, ali ipak slobodni.*

Möbius: *Fizičari, ali ipak bezopasni."*

(slobodan prevod sa mađarskog)

Ova drama lišava humanog smisla svako fizičarsko stvaranje. I posle tako razočarajućeg zaključka, da ostanem dosledan prvobitnoj odrednici a da ne moram i sam da se skrivam sa tri drugara krenuo sam putem Medicinske fizike. Presudnu ulogu je tu možda odigrala i humana strana medicine, srećna okolnost što radim sa studentima Medicine, a i neki dečački san da jednom postanem lekar, za šta nisam imao dovoljno stomaka.

Sada, kada se osvrnem unazad i shvatim koliko su ove studije i magisterski rad zahtevali odricanja, mislim da je moja porodica snosila najveći teret svega toga. Zahvaljujem se roditeljima za obrazovanje, svojoj supruzi Snežani za razumevanje i poštede koje sam uživao za ovo poslednje vreme. A za najviše vedrine koju su mi pružali, za hodanje po prsticima jer "tata radi", hvala dečici Igoru i Marti. Možda će jednog dana shvatiti zašto im tata nije mogao biti na raspolaganju kad su to poželeti.

Güth Tuve

S A D R Ž A J

PREDGOVOR	1
1. UVOD	
1.1. Postavljanje problema	3
1.2. Supstance	5
1.3. Spektroskopije molekula	7
2. LUMINESCENTNA SPEKTROSKOPIJA	
2.1. Specifično (neravnotežno) pobudivanje molekula	10
2.2. Dezaktivacija pobuđenog molekula	12
2.2.1. Prenos energije	12
2.3. Fotoluminescencija slobodnog molekula	13
2.3.1. Elektronska konfiguracija osnovnog i pobuđenog stanja molekula	16
2.4. Osobine (fizičke i hemijske) pobuđenog stanja	21
3. SOLVATOHROMIZAM	
3.1. Fluorescentni molekuli u rastvoru	22
3.2. Onsagerov model interakcije rastvarač-rastvorak	28
3.3. Uticaj rastvarača na apsorpcione i fluorescentne spektre	31
3.4. Apsorpcioni i fluorescentni spektri u dvokomponentnim rastvaračima	37
4. EKSPERIMENTI	
4.1. Supstance	41
4.2. Tehnika i merenja	41

SADRŽAJ

5.	ELEKTRIČNI DIPOLNI MOMENT	
5.1.	Električni dipolni moment u osnovnom elektronском stanju	46
5.2.	Električni dipolni moment u pobuđenom elektronском stanju	48
5.3.	Eksperimentalni rezultati:	
5.3.1.	Rastvaračko okruženje	51
5.3.2.	Električni dipolni moment u osnovnom elektronском stanju	71
5.3.3.	Električni dipolni moment u pobudenom elektronском stanju	77
6.	PRENOS PROTONA U POBUĐENOM ELEKTRONSKOM STANJU	
6.1.	Karakter vodonične veze	84
6.2.	Prenos protona u intramolekularnoj vodoničnoj vezi	84
6.2.1.	Rezultati intramolekularnog prenosa protona	90
6.3.	Prenos protona u intermolekularnoj vodoničnoj vezi	93
6.3.1.	Rezultati intermolekularnog prenosa protona	98
7.	FLUORESCENCIJA EKSCIMERA	
7.1.	Nastajanje i osobine fluorescencije ekscimera	112
7.2.	Rezultati	118
8.	ZAKLJUČAK	123
9.	KORIŠTENE OZNAKE	126
10.	LITERATURA	129

PREDGOVOR

Svetlost. Ta magična reč. Svetlost, koju svi znamo a koju još niko nije video. Svetlost, koja nas je izvukla iz tame. Kao najstariji izvor energije već se milenijumima koristi u dijagnostici i terapiji bolesti. U vreme kada je posmatranje bila jedina alatka, svetlost je omogućila fizičarima razne dijagnostičke metode (kao što je provera boje kože, ispitivanje oka ili rane) koja je dalje upućivala na izbor i smer tretmana. S druge strane blagotvorno deljstvo toplove dobijene iz sunčeve svetlosti se godinama koristilo za terapiju.

Pronalaženjem prve prizme i pojave disperzije svetlosti počelo je naučno ispitivanje izvora svetlosti. Rodila se optička spektroskopija. U početku optička spektroskopija je primenjivana prvenstveno za prepoznavanje atoma i molekula, a potom je nađena veza između karakteristika optičkog spektra (oblika, intenziteta, položaja) i fizičke i hemijske grade molekula. Ispitivane su eksperimentalno i teoretski uticaji spoljašnjih faktora (temperaturе, rastvaračа, okruženja, pritiska, itd.) na fluorescentni odaziv složenijih molekula. Međutim, zbog nedostataka tehničkih mogućnosti optička spektroskopija dugo nije izlazila iz okvira laboratorije u masovnu eksploataciju, tek primenom u medicini ona dostiže svoju punu afirmaciju.

Velik napredak u modernoj optici i elektrooptici kasnijih pedesetih i ranijih šesdesetih godina ovog stoljeća imao je velik uticaj i na medicinu. Razvitak optičkih vlakana dovelo je do evolucije endoskopa i endoskopske dijagnostike i terapije. Optička spektroskopija je ušla u medicinu i u vidu konfokalne (skenirajuće) mikroskopije i mikrospektralne tehnike. Optička biopsija koristi spektralnu analizu fluorescencije, apsorpcije svetlosti i rasejanja na biološkim tkivima. Ramanova, vremenski razlučena spektroskopija i druge spektroskopske metode se koriste za izučavanje bioloških molekula, određivši strukturu i procese u biohemiji i molekularnoj biofizici. Optička aktivnost se sa druge



strane koristi za izučavanje fiziološke dinamike (leka ili drugih molekula) posredstvom indikatora ili trasera. Rezonantnim prenosom energije pobuđenog molekula na druge specifične molekule u ćeliji mogu se izazvati specifične reakcije u ćeliji, pa čak i selektivna destrukcija istih (fotodinamički tretman raka).

1. UVOD

1.1. Postavljanje problema

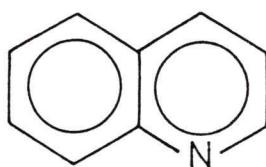
U ovom radu će biti izneta ispitivanja nekih aromatičnih molekula u tečnim rastvorima u prvom pobuđenom singletnom (fluorescentnom) stanju metodama fluorescentne spektroskopije. Metoda je pogodna, pošto je ona jedina nedestruktivna molekulska spektroskopija za ispitivanje pobuđenog elektronskog stanja molekula. Sve fizičke i hemijske osobine molekula su određene njegovom elektronskom konfiguracijom. Pobudnjem se menjaju kvantni brojevi, dobija se novo stanje koje je opisano funkcijom stanja (čiji modul na kvadrat pokazuje elektronsku distribuciju). Po pravilu dolazi do promene geometrije molekula, distribucije njegove elektronske gustine, električnog dipolnog momenta, momenta prelaza, polarizibilnosti, rastvaračkog okruženja, dolazi do stvaranja vodoničnih veza, prenosa protona ili formiranja ekskleksa ili eksimera. Ispitivanje uticaja rastvaračkog okruženja na luminescentne spektre i dipolnog momenta u pobuđenom stanju će se vršiti na derivata izohinolina (1- i 5-aminoizohinolin) i kinina, prenos protona duž intermolekularne vodonične veze u fotoprocesu kod derivata hinolina (hinolin, 2-, 4-, 6-, 7- i 8-metilhinolin), prenos protona duž intramolekularne vodonične veze kod N,N'-di-saliciloil-1,2-etandiamina i stvaranje eksimera kod 4- i 8-metilhinolina.

Ova aromatična jedinjenja su odabrana za istraživanje i zbog prisustva njih i njihovih derivata i u biološkim sredinama [52]. U katalizmu triptofana enzimom triptofan pirolaze, kao rezultat raspadanja, međuproducta kinurina se javlja velik broj supsticenata aminofenola i hinolina (kinurenička kiselina, ksanturenička kiselina, 8-hidroksi-hinaldinska kiselina). Pri ispitivanju metabolizma šećera u organizmu razrađen je izrazito osetljiv metod za određivanje 2-dezoksi-D-glukoze

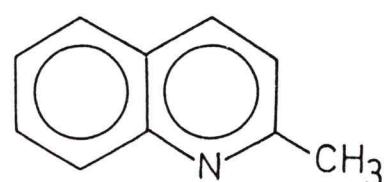
na bazi detekcije fluorofora (2-(1-glicerol)-5-karboksi-7-aminohinolina) koja se dobija u reakciji navedenog šećera sa 3,5-diaminobenzojevom kiselinom [63]. Za analizu acetola (slobodnog ili kao produkt raspadanja timina) se koristi reakcija sa o-aminobenzaldehidom koji kao produkt daje fluorescentni 3-hidroksihinaldin (3-hidroksi-2-metilhinolin) [64, 65]. Derivati hinolina se u farmakologiji koriste kao *analgetici*: Analgin (5-benzamido-8-etoksihinolin, Benzanalgen, Chinalgen, Labordin, Quinolagen), Neocincophen (2-fenil-4-etilkarboksi-6-metilhinolin), kao i salicilna kiselina (Aspirin) ili kao *antimalarici*: kinin (quinine) (i njeni derivati: kinidin, cinkonin i cinkonidin), antimalarin (8(3-dimetil-aminopropil-amino)-6-metoksihinolin, Plasmocid), Pamaquine i Chloroquine, Oxychloroquine. Kinidin (stereoizomer kinina) se koristi u lečenju srčane aritmije [52]. U analitičke svrhe se koristi 8-hidroksihinolin za fluorometričko određivanje Mg^{++} u serumu i urinu [82], Alumunijuma u biljnim tkivima [83], 8-hidroksihinolin-sulfonat za indikaciju cijanida [84] a kinin sulfat kod Beriliijuma [85].

1.2. Supstance

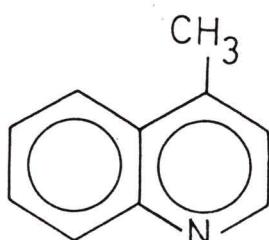
Ispitivanja pobudenog stanja vršeno je na derivatima hinolina, izohinolina i salicilne kiseline. Nazivi (i njihove skraćenice) i strukturne formule ovih jedinjenja su dati naniže:



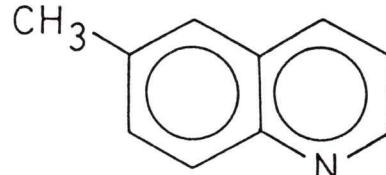
hinolin (Q)



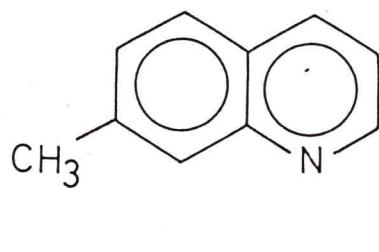
2-metilhinolin (2MQ)



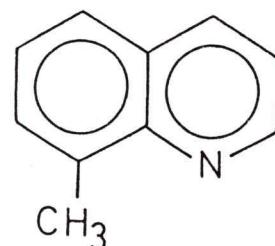
4-metilhinolin (4MQ)



6-metilhinolin (6MQ)



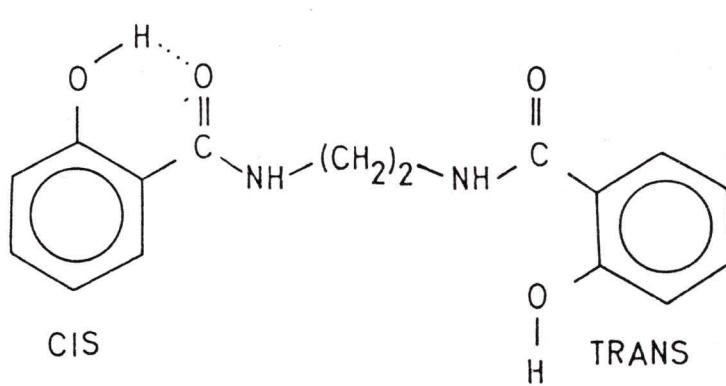
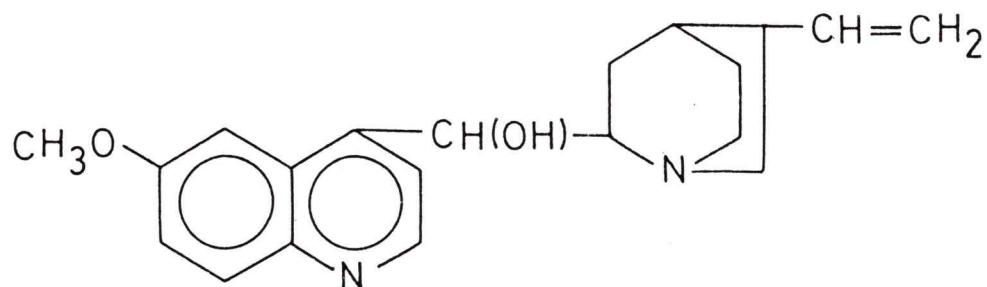
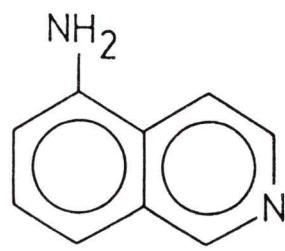
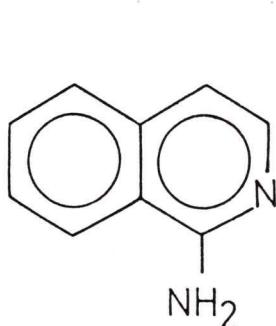
7-metilhinolin (7MQ)



8-metilhinolin (8MQ)



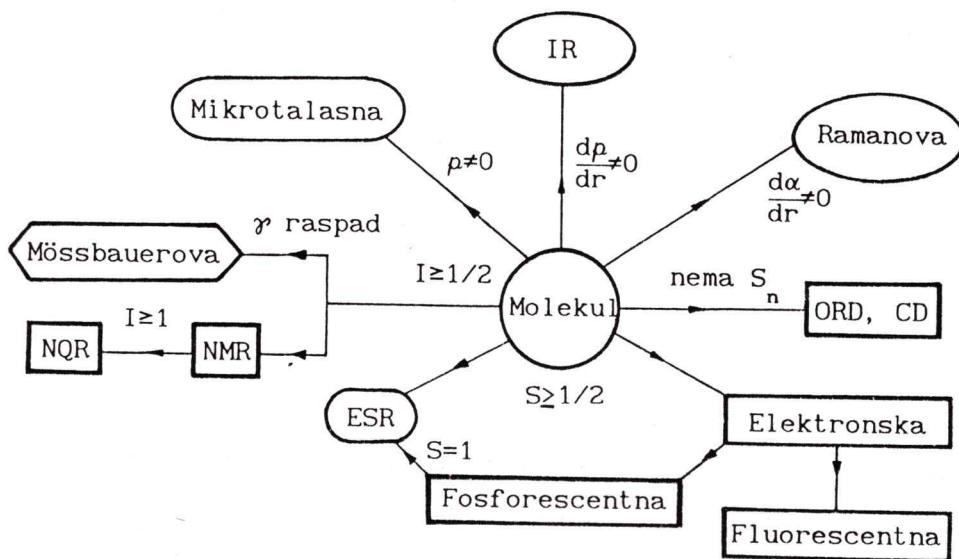
izohinolin (iQ)



N,N'-di-saliciloil-1,2-etandiamin (NDSED).

1.3. Spektroskopije molekula

Najšira definicija spektroskopije je ispitivanje interakcije elektromagnetsnog zračenja sa materijom. Iz molekularnih spektara se mogu dobiti detaljni podaci o strukturi molekula, o njegovim fizičkim i hemijskim osobinama. Napredak fizike je doveo do pojave velikog broja spektroskopskih metoda [60]. Na slici 1.1. [61] prikazana je šema mogućih spektroskopija primenjivih za ispitivanje osobina molekula. Sve ove spektroskopske metode polaze od nekih osnovnih pretpostavki koje ih čine specifičnim. Ove metode se mogu podeliti u spektroskopije jezgra, spektroskopije elektronskog omotača, vibracija atoma u molekulu i rotacije molekula kao celine.



Slika 1.1. Molekulske spektroskopije

U spektroskopije atomskog jezgra spadaju nuklearna magnetna rezonanca (NMR), nuklearna kvadropolna rezonanca (NQR) i Mössbauerova spektroskopija. Polazna pretpostavka za nuklearne spektroskopije je postojanje nuklearnog spina (t.j. nuklearnog magnetnog momenta) razli-

čitog od nule, $I \geq 1/2$. Ukoliko je spin jezgra $I \geq 1$ moguće je primeniti NQR. Ove spektroskopije ispituju interakciju spoljašnjeg magnetnog polja sa poljem jezgra, a kako je ovo polje formirano i od elektronskog magnetizma molekula to NMR omogućuje ispitivanje i elektronskog omotača molekula. Mössbauerova spektroskopija spada u spektroskopiju u oblasti γ -zračenja dok NMR i NQR u oblasti radiofrekvencija.

Elektronska spin rezonanca (ESR) je slična metoda kao i NMR ali je ona primenjiva na atomima i molekulima koji poseduju ukupan spin elektrona veći od nule, $S \geq 1/2$, a zasniva se na interakciji spoljašnjeg magnetnog polja sa spinškim magnetnim momentom elektrona. Zbog oblasti frekvencija ispitivanja ponekad se ova tehnika svrstava u mikrotalasnu spektroskopiju.

Mikrotalasnog spektroskopijom se ispituju rotacije molekula u nepobudenom elektronskom stanju kada molekul poseduje permanentni električni dipolni moment ($\mu \neq 0$). Infracrvena spektroskopija se koristi za ispitivanje vibracionih i rotacionih kretanja u molekulu u osnovnom elektronskom stanju. Kod infracrvene spektroskopije potreban preduslov je da se menja električni dipolni moment sa promenom rastojanja između atoma ($\partial\mu/\partial r \neq 0$). Ramanova spektroskopija je primenjiva na sisteme kod kojih se polarizibilnost menja sa promenom rastojanja između atoma ($\partial\alpha/\partial r \neq 0$). Optička rotaciona disperzija (ORD) i cirkularni dihroizam (CD) su metode koje ispituju molekule koji ne poseduju rotacionu i osnu simetriju.

Elektronska spektroskopija ispituje ponašanje elektronskog omotača atoma i molekula preko elektronskih spektara (emisija i apsorpcija), koji nastaju pri obaveznoj promeni i elektronske energije, a nalaze se u vidljivoj i ultraljubičastoj oblasti elektromagnetskog zračenja. Apsorpcijom svetlosti ili sudarima prve vrste pri termodinamičkoj ravnoteži ili neravnoteži molekul se ekscituje (promeni elektronsku energiju), jonizuje ili se čak razara hemijska veza. Fotojonizacijom se stvara elektron (fotoelektronska spektroskopija FES) iz čijih osobina se dolazi do nekih molekulskih parametara. Vrlo često se pobudjivanje vrši u termičkim izvorima zračenja (plamen, luk, varnica) pri

visokim temperaturama, tako da se ovaj način pobuđivanja može koristiti samo za ispitivanje atoma i manjeg broja neorganskih molekula, dok se složeni molekuli, naročito aromatični, u njima razgrađuju.

Luminescencija (fluorescencija i fosforescencija) je deo elektronske spektroskopije, jer izučava elektronske spekture, ali pri specifičnim načinima pobudivanja, tako da pobuđeni molekuli nisu u termodinamičkoj ravnoteži sa svojom okolinom. Na taj način fluorescencija predstavlja višak zračenja nad toplotnim zračenjem - čiji intenzitet i spektralnu raspodelu određuju zakoni toplotnog zračenja. Iz ovoga jasno proizlazi da se fluorescencija može izazvati i na niskim temperaturama (hladno zračenje - sobna temperatura i znatno niže) što je posebno interesantno za ispitivanje molekula, pošto se molekuli na visokim temperaturama strukturno razaraju. Od svih spektroskopija jedino fluorescentna spektroskopija može da ispituje pobuđeno elektronsko stanje molekula. Zračenje koja se emituje od pobudenog molekula potpuno je nezavisno od načina pobudivanja, ono zavisi samo od stanja sa kojeg se luminescencija vrši. Ispitivanje fluorescencije kod molekula je spektroskopija u kojoj se, na osnovu intenziteta, položaja, oblika i polarizovanosti spektralne trake, mogu ispitivati i osobine molekula u prvom pobudenom singletnom elektronском (fluorescentном) stanju u zavisnosti od drugih spoljašnjih parametara (temperature, kiselosti sredine, rastvarača, agregatnog stanja rastvora itd.). Fluorescencija spada u neinvazione tehnike ispitivanja zbog niske temperature i niske energije upadnog fotona (daleko ispod x- i γ-zračenja) tako da ovo zračenje ne izaziva promenu u hemijskom sastavu materije.

U luminescentne supstance organskog porekla spadaju sledeće grupe molekula [68]:

- aromični i heterociklični molekuli,
- molekuli organskih boja,
- biološki molekuli: aromatične aminokiseline, baze nukleinskih kiselina, hlorofil, i neki proteini, steroidi, vitamini i hormoni.

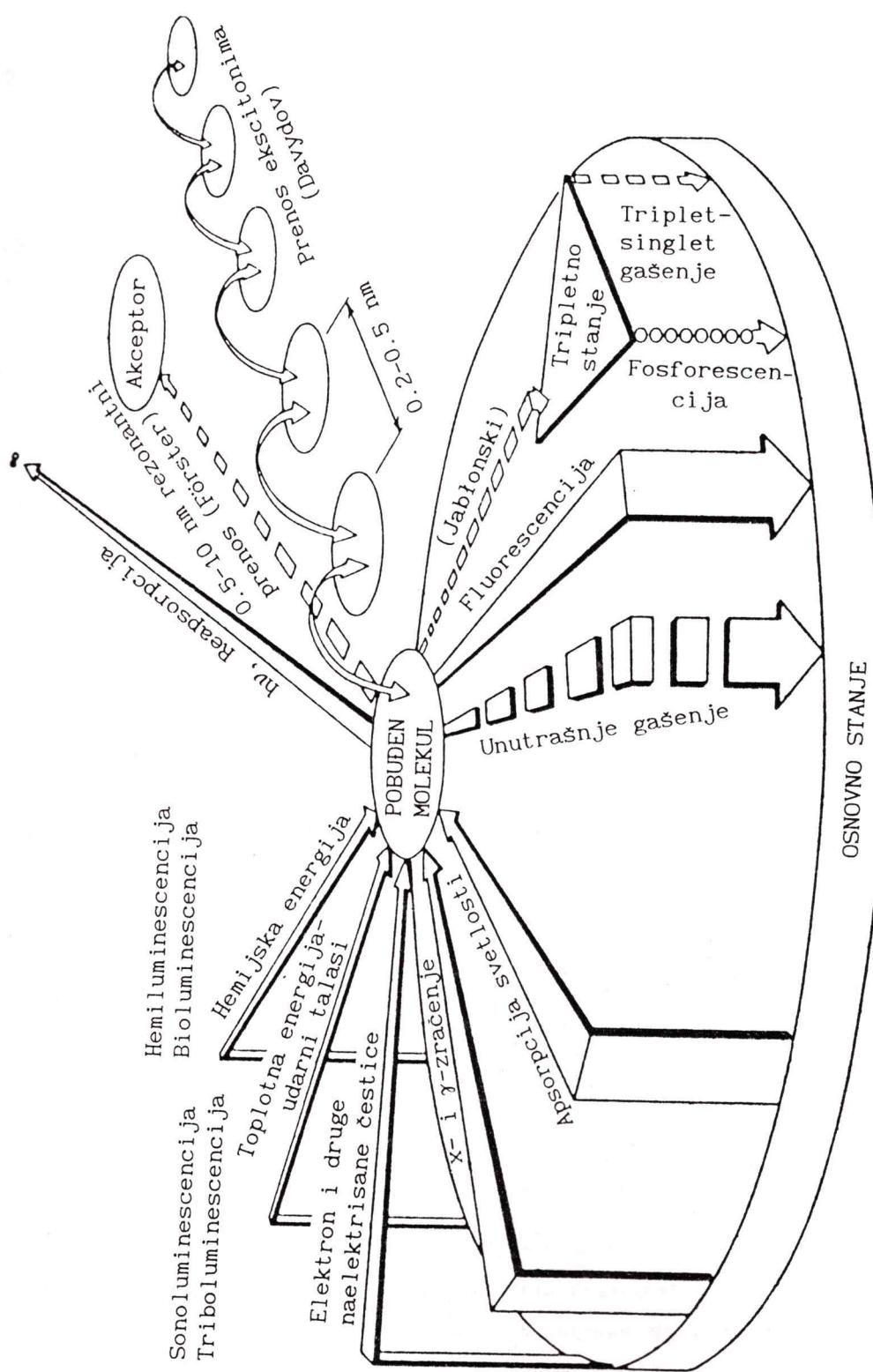
2. LUMINESCENTNA SPEKTROSKOPIJA

Na slici 2.1. je dat šematski prikaz mogućih načina pobudivanja molekula, transfera energije pobuđenog molekula i tipovi neradijacionih ili radiacionih (fluorescencija i fosforescencija) prelaza pobuđenog molekula u osnovno elektronsko stanje. U dalnjem tekstu će ovi prelazi biti detaljnije opisani.

2.1. Specifično (neravnotežno) pobudivanje molekula

Neravnotežno pobudivanje molekula se može proizvesti na više načina a termin korišćen za opis pobuđivanja odgovarajuće luminescencije aludira na metod kojim je izazvano pobudivanje. *Triboluminescencija* nastaje kada se kristal mrví ili lomi. Dejstvom intenzivnog zvučnog ili ultrazvučnog talasa na tečnosti može se izazvati *sonoluminescencija*. Kod *hemiluminescencije* pobuđeni molekul se formira u hemijskoj reakciji. Ako se ovaj proces odigrava u živim organizmima naziva se *bioluminescencija*. Luminescencija se može izazvati ozračivanjem svetlošću (*fotoluminescencija*), x-zracima (*rentgenoluminescencija*), brzim elektronima (*katodoluminescencija*), α , β , γ zračenjem ili drugim nanelektrisanim česticama dovoljnih energija (*radioluminescencija*).

Pobudivanje molekula apsorpcijom svetlosti je najselektivnije i nudi najveću mogućnost kontrole eksperimentalnih uslova. Odabirom svetlosti poznate frekvencije ona može prevesti molekul iz poznatog početnog stanja u dobro definisano pobuđeno stanje. Zato se za fundamentalna izučavanja pobuđenog stanja molekula najčešće koristi baš pobudivanje svetlosnim zracima. U praksi su najzastupljenije dve tehnike pobudivanja: kontinualna i impulsna. Kontinualna tehnika (tj. kontinualno osvetljavanje uzorka) daje podatke o položajima energetskih nivoa molekula, dok impulsna tehnika (osvetljavanje kratkotrajnim impulsima svetlosti) pruža podatke o dinamici pobuđnog stanja.



Slika 2.1. Ekscitacija i deeksitacija molekula

2.2. Dezaktivacija pobudenog molekula

Pobudivanjem molekul prelazi iz osnovnog elektronskog stanja, koje je u termodinamičkoj ravnoteži sa okolinom, u pobuđeno neravnotežno elektronsko stanje. Da bi se pobuden molekul stabilisao treba da se osloboodi viška energije iznad one koja mu pripada u termodinamičkoj ravnoteži. Za to postoji više načina a generalno ih možemo svrstati u dve grupe: u spoljašnje prenose energije i unutrašnji mehanizam oslobođanja energije. Spoljašnjim prenosom energije, energija pobuđenog molekula se predaje (emisiono ili neemisiono) drugom molekulu sredine, tako da ona ne napušta sredinu (ne može se direktno detektovati). Prilikom unutrašnjeg prelaza energija pobuđenog molekula se ili pretvara u toplotu i predaje se okolini ili u vidu detektabilnog svetlosnog zračenja napušta materiju.

2.2.1. Prenos energije

U prenose energije spadaju: radijacioni prenos (reapsorpcija), neradijacioni rezonantni prenos dugog dometa ($0.5\text{-}10\text{ nm}$) i migracija excitona ($0.2\text{-}0.5\text{ nm}$).

Reapsorpcija predstavlja prenos energije na velike udaljenosti (mnogo veće od dimenzije molekula). U osnovi ovaj proces započinje luminescencijom molekula (donor). Izražena svetlosna energija ne napušta sredinu već se na svom putu reabsorbuje od strane drugog molekula (akceptor). Naravno molekul akceptora može biti različit od donor molekula, treba samo da je sposoban za apsorpciju gde donor zrači.

Suprotno ovome kod *rezonantnog prenosa dugog dometa* prenos energije se odvija između sistema koji poseduju rezonantne prelaze, kvantomehaničkim rezonantnim prenosom. Do ove pojave dolazi kada molekuli poseduju jake dipol-kvadropolne sile koje dovode do prepoklapanja njihovih elektronskih orbitala. Ako postoji dva molekula sa veoma bliskim energijama prelaza (razlika oko $0.5\text{-}10\text{ nm}$) pobuđeni molekul

svoju energiju može predati nepobudenom molekulu.

U kristalima gde su molekuli gušće pakovani, i međumolekularne sile su zato jače, javljaju se takozvane delokalizovane molekulske orbitale. Pobudeno stanje više ne pripada jednom molekulu već čitavoj strukturi. Tako delokalizovana pobuđena stanja se nazivaju ekscitoni. Ovakav tip transfera energije vodi do delokalizacije pobuđenog stanja, promene pravila izbora, i često do polarizovane fluorescencije. Kroz materijal se eksitonima energija veoma brzo prenosi do luminescentnog mesta kristala.

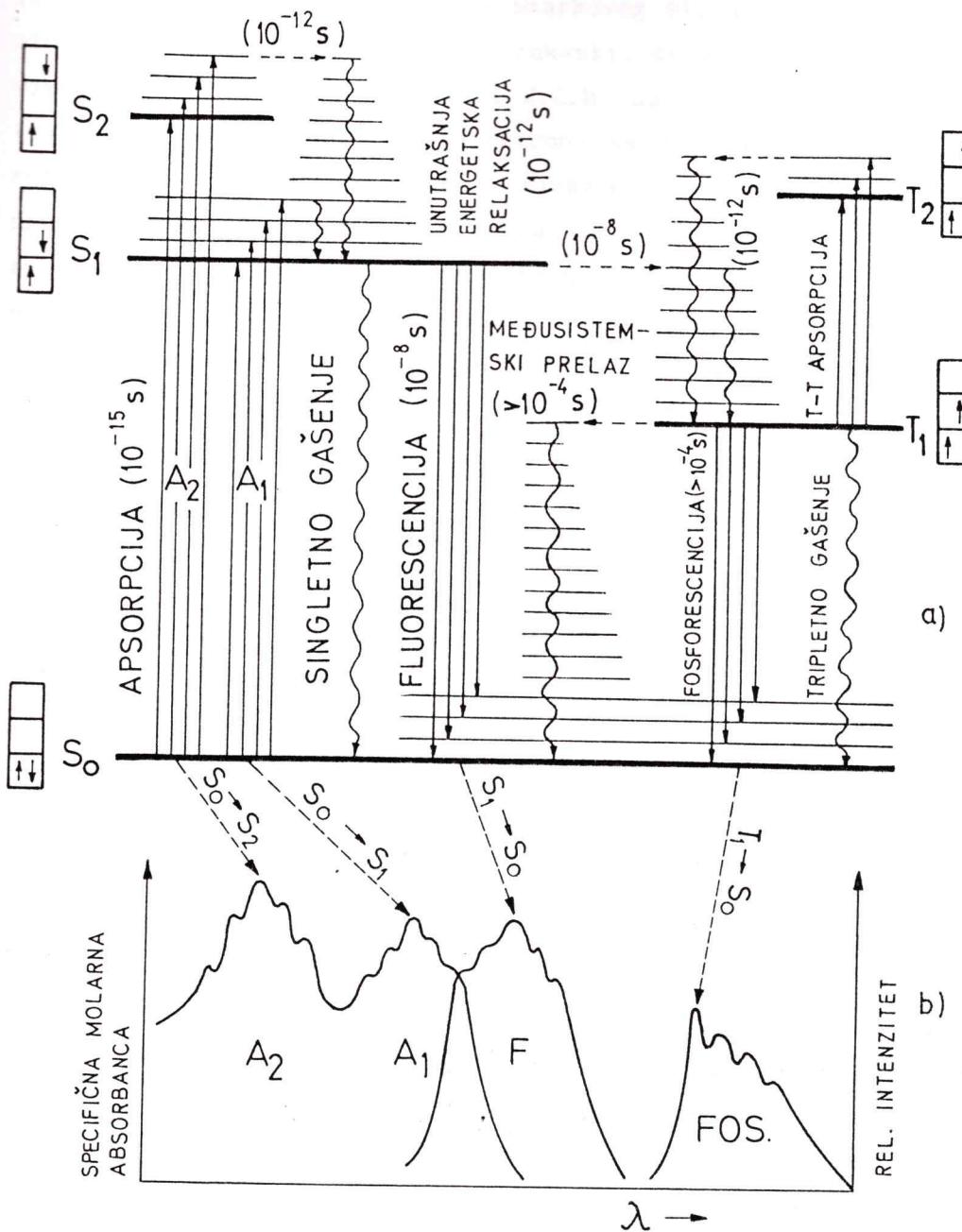
2.3. Fotoluminescencija slobodnog molekula

Šema na slici 2.2.a. daje prikaze energetskih nivoa i radijacionih i neradijacionih prelaza kod složenog molekula [69]. Apsorpcijom elektromagnetskog zračenja molekul se sa osnovnog elektronskog singletnog stanja (S_0) dovodi u neko pobudeno elektronsko stanje (S_1 , S_2 , $S_3\dots$) i neko pobudeno vibraciono stanje. Za vrlo kratko vreme ($\sim 10^{-12}$ s) se energija unutrašnjom konverzijom predaje višim vibracionim stanjima prvog pobudenog elektronskog stanja (S_1) odakle pri sudařima sa molekulima okoline sledi brz ($\sim 10^{-12}$ s) gubitak vibracione energije *unutrašnjom energetskom relaksacijom* na nulti vibracioni nivo prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1). Iz ovog fluorescentnog stanja molekul prelazi na osnovno stanje uz *radijaciju (fluorescenciju)* ili *neradijaciono (singletno gašenje $S_1 \rightarrow S_0$)*.

Druga mogućnost je da pri povećanoj singlet-triplet (S_1-T_1) interakciji (naročito u kondenzovanim sredinama i nižim temperaturama) molekul pređe ($\sim 10^{-8}$ s) u tripletno elektronsko stanje (sa paralelnim spinovima) na pobuđeni vibracioni nivo, sa koga veoma brzo ($\sim 10^{-12}$ s) neradiacionim gašenjem prelazi na osnovni vibracioni nivo tripletnog elektronskog stanja (T_1). Odavde molekul *fosforescira* ili se neradiaciono vraća u osnovno stanje *triplet-singlet gašenjem* (tripletno gašenje) ili medusistemskim prelazom uz ralaksaciju. Na slici 2.2.a. su ujedno dati i orijentacioni redovi veličina vremena trajanja određenih

prelaza.

Apsorpcionim, fluorescentnim i fosforecentnim prelazima odgovaraju i određeni elektronski spektri (slika 2.2.b). Emitovani fotoni



Slika 2.2. a) Energetski nivoi i prelazi u složenom molekulu i b) izgled apsorpcionog (A_1 , A_2), fluorescentnog (F) i fosforecentnog (FOS.) spektra.

uglavnom imaju manju energiju od apsorbovanih, fluorescentni spektar je pomeren ka većim talasnim dužinama u odnosu na apsorpcioni spektar što se naziva Stoksovim pomeranjem. U kondenzovanim sredinama (čvrst ili tečan rastvor) zbog velikog Šarkovog širenja spektralnih linija elektronski spektri molekula su trakasti, sa više ili manje izraženom vibracionom strukturu. Na slici 2.2.b. su prikazane dve apsorpcione trake koje nastaju prelazom elektrona sa osnovnog singletnog elektronskog stanja na prvo pobudeno elektronsko stanje ($S_0 \rightarrow S_1$) A_1 i na drugo pobudeno singletno elektronsko stanje ($S_0 \rightarrow S_2$) A_2 . Dugotalasna apsorpciona traka (A_1) molekula je pod određenim uslovima približno ogledalski simetrična sa fluorescentnom trakom [70, 71, 72, 54, 55], dok pri zgodno definisanim eksperimentalnim uslovima oblici i položaji apsorpcionih i ekscitacionih spektara se poklapaju [56].

Kvantni prinos fluorescencije se definiše kao broj emitovanih kvanata svetlosti od strane uzorka (po svim talasnim dužinama) u odnosu na broj apsorbovanih kvanata. Kao što pokazuje slika 2.2.a. postoji više načina vraćanja pobuđenog molekula u osnovno stanje. Pošto nisu svi prelazi radiacioni, kvantni prinos fluorescencije direktno je povezan sa verovatnoćama ovih prelaza, odnosno zavisi od vremena života polaznih elektronskih stanja. Kvantni prinos fluorescencije jako zavisi od vrste tj. geometrijske grade molekula, a bitan uticaj na njega ima i okruženje (rastvarač) u kojem se molekul nalazi i temperatura. Po pravilu kvantni prinos je manji od jedinice.

Kod složenih organskih molekula veoma često su prelazi elektrona lokalizovani na grupi atoma, koje zbog vidljive fluorescencije nazivamo *hromoforima*. Ove grupe u svojoj strukturi sadrže dvojne veze a koje rezultiraju nižim energetskim prelazima nego u slučaju zasićenih veza. Apsorpcioni i fluorescentni spektri ovakvih molekula su pomereni ka većim talanim dužinama u odnosu na spektre molekula bez hromofora. U molekulima se prelazi nelokalizovanih elektrona javljaju kod sistema konjugovanih veza. U slučaju da u molekulu postoji više hromofora koji su međusobno razdvojeni sa dve ili više jednostrukih veza, apsorpcioni i fluorescentni spektri molekula predstavljaju zbir apsorpcionih i fluorescentnih spektara pojedinačnih hromofora. Kada su hromofori u

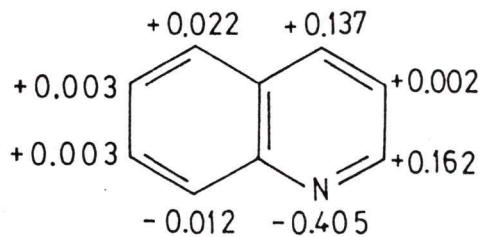


molekulu razdvojeni samo jednom jednostrukom vezom oni čine jedinstven sistem konjugovanih veza, tzv. *hromoforni sistem*. Valentni elektroni ovakvog sistema su delokalizovani u molekulskim orbitalama i pružaju se po celom sistemu konjugovanih veza. Pri povećanju broja konjugovanih veza spektri se pomeraju ka većim talasnim dužinama.

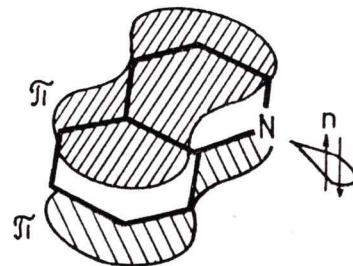
2.3.1. Elektronska konfiguracija osnovnog i pobudenog stanja molekula

Kod cikličnih organskih jedinjenja atomi ugljenika ili azota (nekad i kiseonika) koji ulaze u sastav benzolskog prstena imaju sp^2 hibridizovane elektronske orbitale [41]. Ugao između veza je oko 120° sa manjim odstupanjima zbog međusobne interakcije atoma, što upravo zavisi od geometrijske grade molekula. Atomi se sa dve hibridne orbitale σ -vezama vezuju sa susednim atomima, dok treća orbitala učestvuje u izgadnji σ kovalentnih veza sa atomima vodonika. Kod atoma azota, pošto on ima u svojoj konfiguraciji jedan valentni elektron više od ugljenika, sp^2 hibridizacija se odigrava (slično kao kod atoma kiseonika) između dva nesparana i jednog sparenog elektronskog para (aromatični azot). Takav azot, implementiran u benzolski (ili višeciklički) prsten, sa dve ravnopravne veze se vezuje sa susednim atomima ugljenika dok treću vezu čini spareni elektronski par čineći slobodnu koordinativnu kovalentnu vezu (n -elektroni). Ovaj elektronski par poseduje jaku proton-akceptorsku moć i uglavnom je nosilac većine hemijskih i fotofizičkih promena kod molekula. Zbog sp^2 hibridizacije molekul poseduje planarnu geometriju. Preostali elektroni, koji nisu učestvovali u hibridizaciji (kod slobodnog atoma ugljenika ili azota orbitala (π -orbitala) je normalna na ravan u kojem se nalaze hibridne elektronske orbitale) kod cikličnih aromatičnih molekula se vezuju π kovalentnim vezama čineći zajedničku elektronsku ili takozvanu *delokalizovanu π orbitalu*. Kod molekula hinolina i izohinolina (kao i kod svih naftalinskih derivata) oni čine tzv. 10π delokalizovanu elektronsku orbitalu. Ova molekulska orbitala nije ravnomerno raspoređena elektromima zbog različite elektronegativnosti atoma ugljenika i azota. Azot

je elektronegativniji (elektronegativnost azota je 3 a ugljenika 2.5 kcal/mol) pa i više privlači elektrone prema sebi od ugljenika. Na slici 2.3. je kao primer data raspodela nanelektrisanja kod molekula hinolina (u jedinicama elementarnog nanelektrisanja) [66]. Elektroni se nalaze na tačno određenim π elektronskim nivoima i za njih isto važi Paulijev princip isključivosti. U valentnoj molekulskoj zoni imamo samo 2 n i 10 π elektrona koji u zavisnosti od orijentacije spinova mogu formirati singletno (antiparalelni spinovi) ili tripletno (paralelni spinovi) stanje. Kako su u molekulu σ elektroni jako vezani celokupni optički karakter molekula je određen π i n elektronima. Šematski prikaz prostornog izgleda n i π elektronskih orbitala kod hinolina (analogno [58]) je dat na slici 2.4.



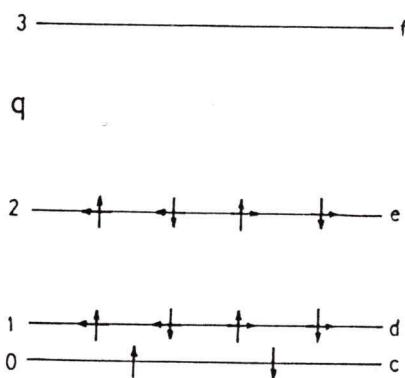
Slika 2.3. Raspodela nanelektrisanja kod molekula hinolina (u jedinicama elementarnog nanelektrisanja)



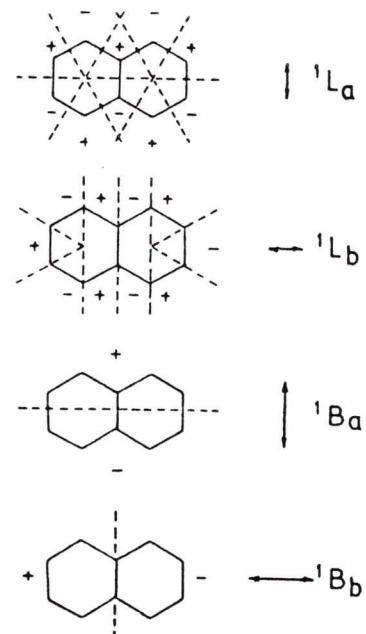
Slika 2.4. Šematski prikaz prostornog izgleda n i π elektronskih orbitala kod hinolina

Koristan teoretski model za klasifikaciju π elektronskih stanja je tzv. model okolnih slobodnih elektronskih orbitala (PFEO) [86]. Ovaj model opisuje π elektronske orbitale [79] pomoću orbitalnog kvantnog broja prstena q (za $q = 0, 1, 2, \dots$ koriste se obeležavanja c, d, e, ...). Na slici 2.5. data je šema elektronskih orbitala za molekul sa $N=2$ benzolova prstena. Vertikalne strelice predstavljaju orijentaciju spina a horizontalne strelice reprezentuju orbitalne momente. Ukupni kvantni broj prstena Q višeelektronskog sistema se dobije kao algebraški zbir orbitalnih kvantnih brojeva prstena (q) pojedinačnih elektrona. Nomenklatura za stanje sistema sa $Q = 0, 1, 2, \dots$ je A, B, C

respektivno a $Q = 2N, 2N+1, 2N+2$ se obeležavaju sa K, L, M. Zbog aproksimacije stalnog potencijala sva stanja izuzev A su dvostruko degenerisana koja se obeležavaju sa indeksom a i b. Osnovno stanje za molekul sa dva šestočlana prstena je e^4 ($Q = 0$, stanje 1A). Prilikom



Slika 2.5. π -elektronski kvantni nivoi molekula sa dva benzolova prstena.

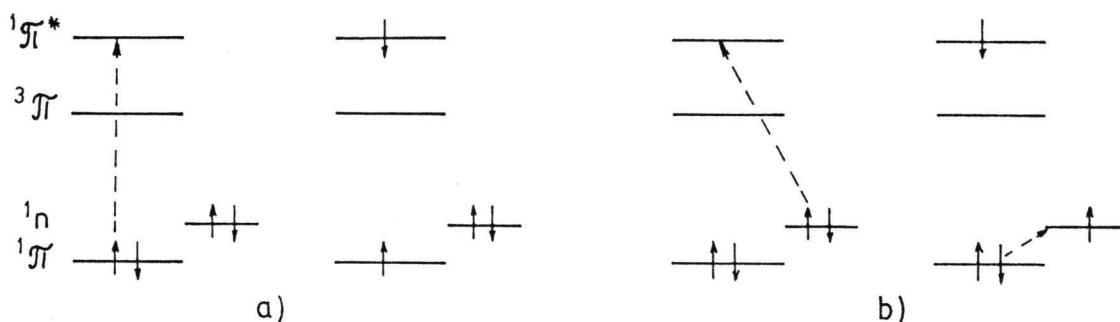


Slika 2.6. Prikaz čvornih ravnih kod pobudenih elektronskih orbitala molekula sa dva benzolova prstena.

ekscitacije π elektron prelazi sa e na f molekulsku orbitu tako da pobudeno stanje ima π elektronsku konfiguraciju e^3f ($Q = (N+1)\pm N$). Pobudeno stanje može biti singletno (spin molekula je $S=0$ a multiplicitet $2S+1=1$) ili tripletno (pobudeni π elektron je promenuo spin, $S=1$ tj. multiplicitet je 3). Otuda moguća pobudena stanja za e^3f konfiguraciju su: singletni 1B_a i 1B_b ($Q=1$), 1L_a i 1L_b ($Q=5$), i tripletni 3B_a , 3B_b , 3L_a i 3L_b . Zbog pojednostavljenja objašnjavanja spektroskopskih ponašanja molekula vrlo često se osnovno elektronsko stanje obeležava sa S_0 a pobudena singletna elektronska stanja sa S_1, S_2, \dots a tripletna T_1, T_2, \dots po rastućoj energiji stanja, ne ulazeći u

tačniju klasifikaciju kvantnih stanja.

Ukupni kvantni broj prstena Q ujedno pokazuje broj čvorova talasne funkcije elektrona. Donji indeksi pokazuju na dva alternativna položaja čvorova u odnosu na molekul: a- kada čvorna ravan seče C-C veze i b- kada čvorna ravan prolazi kroz atome ugljenika. Na slici 2.6. su prikazani položaji čvornih ravnih talasne funkcije u različitim delovima singletnih pobuđenih orbitala sa e^3f konfiguracijom.

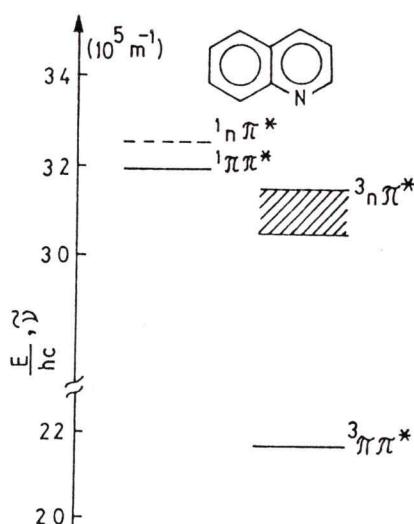


Slika 2.7. Šematski prikaz mogućih singletnih prelaza elektrona na prvo pobudeno elektronsko stanje kod hinolina: a) $\pi\pi^*$ i b) $n\pi^*$ prelaz.

Dugotalasna apsorpciona traka nastaje prelaskom između viših zauzetih π nivoa osnovne (često obeležene kao 1π) i nižih slobodnih nivoa pobudene singletne ($1\pi^*$) molekulske orbitale ($\pi\pi^*$ prelaz)(sl. 2.7.a). Zbog velike sprege između π i n orbitala mogući su i prelazi elektrona sa ($1n$) orbitala na pobudeno singletno ($1\pi^*$) stanje zajedničke molekulske orbitale ($n\pi^*$ prelaz)(sl. 2.7.b). Upravnjeno mesto n -elektrona se popunjava elektronom iz osnovnog stanja π molekulske orbitale. Kod hinolinskih i metilhinolinskih jedinjenja u gasnom stanju singletna $1\pi\pi^*$ i $1n\pi^*$ stanja su energetski veoma bliska. Najniže stanje kod ovih jedinjenja u gasnom stanju je $1\pi\pi^*$ [44, 45, 46]. Na slici 2.8. je prikazan energetska dijagram odgovarajućih singletnih i tripletnih prelaza kod hinolina [43].

U svojoj strukturi molekul NDSED je formiran od dva radikala

salicilamida. Kako su salicilamidi međusobno povezani sa četiri jednostrukе veze očekuje se spektroskopsko ponašanje molekula NDSED veoma slično samom salicilamidu. Naravno, pošto molekul NDSED poseduje dva simetrična fragmenta salicilamida (hromofora) unapred se od njega očekuje duplo intenzivnija spektroskopska aktivnost (apsorpcija i fluorescencija). Sam molekul salicilamida je dosta podležan tautomerizaciji. Kao i kod salicilne kiseline poseduje dva oblika tautomera:



Slika 2.8. Energetski dijagram singletnih i tripletnih prelaza molekula hinolina u rastvoru (energije stanja $^1n\pi^*$ i $^3n\pi^*$ su određeni računskim putem).

otvoren *trans* i zatvoren *cis* oblik. Na sobnoj temperaturi u osnovnom elektronском stanju jedna tautomerska forma može preći u drugu. Na šesti ispitivanih supstanci (poglavlje 1.2.) molekul NDSED je predstavljen sa *cis* sa jedne i sa *trans* forme sa druge strane molekula.

2.4. Osobine (fizičke i hemijske) pobudenog stanja

Förster [72, 111] je, polazeći od toga da se elektronskim pobudivanjem menjaju i elektronska distribucija molekula, logično predpostavio da se moraju menjati i njegove osobine u pobudenom elektronskom stanju u odnosu na iste u osnovnom stanju. Osobine koje se mogu menjati su npr.:

- konformacija (moguća rotacija funkcionalnih grupa),
- hemijski afinitet,
- proton-donorska i proton-akceptorska moć ($pK^* \neq pK$),
- električni dipolni moment,
- dipolni moment prelaza,
- orientacija dipolnog momenta u pobuđenom stanju (φ ugao između električnih dipolnih momenata u osnovnom i pobuđenom stanju) i
- rastvaračka ljudska (ε lokalna i T lokalna),

Pored toga se mogu javiti sledeće reakcije

- intra- i intermolekularni prelazi protona,
- prelaz nanelektrisanja,
- prenos energije (Förster, Davidov),
- stvaranje eksimera i ekscipleksa,
- fotoasocijacija i
- fotoproces (fizički i hemijski), itd.

Tip i veličina promene ovih parametara pri pobudivanju jako zavisi od geometrije i okruženja molekulske orbitale, tj. od same geometrije molekula. Izučavanjem i upoređivanjem spektara sličnih molekula mogu se dobiti podaci o uticaju pojedinih funkcionalnih grupa na fluorescentna svojstva molekula kao i rešavanje problema hromofora.

3. SOLVATOCHROMIZAM

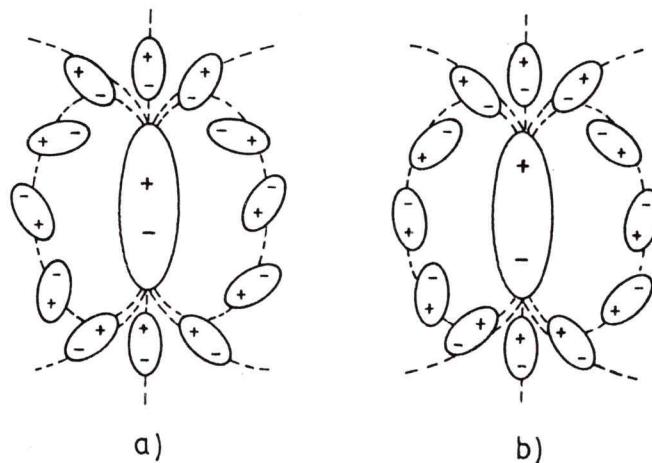
3.1. Fluorescentni molekuli u rastvoru

Spektralne osobine, apsorpcioni i fluorescentni spektri, organskih fluorescentnih supstanci u tečnim rastvorima se u mnogome razlikuju po obliku, talasnoj dužini i intenzitetu od istih u gasnom stanju. Ove razlike zavise i od vrste rastvarača i nastaju usled specifične interakcije između molekula rastvorka i molekula rastvarača. Molekuli se sa molekulima rastvarača (u krajnjem slučaju i sa bilo kojim molekulima iz rastvora) mogu vezivati:

- formiranjem međusobnih **vodoničnih veza**,
- činiti elektronske **donor-akceptor komplekse** preko disperzivnih ili elektrostatičkih interakcija i
- dipolnom interakcijom** koja nastaje kao posledica okruživanja električnog dipola molekula rastvorka orijentisanim električnim dipolima rastvarača.

Kada se molekul, koji poseduje permanentni električni dipolni moment (što je slučaj kod svih nesimetričnih molekula), nalazi u rastvoru, orijentiše oko sebe dipole rastvarača. Potpunoj orijentaciji dipola rastvarača u elektrostatičkom polju dipola rastvorka se suprotstavlja termalno kretanje molekula. Stepen orijentacije dipola rastvarača upravo je proporcionalan jačini električnog polja, to jest veličini električnog dipolnog momenta molekula rastvorka na istoj temperaturi. Na taj način se stvara okruženje delimično orijentisanih molekula rastvarača oko molekula rastvorka (fluorescentnog molekula) koji čine rastvaračko okruženje (solventnu ljušku). Na slici 3.1. je prikazan deo rastvaračkog okruženja molekula sa manjim (slika 3.1.a) i sa većim (slika 3.1.b) električnim dipolnim momentom rastvorka u osnovnom

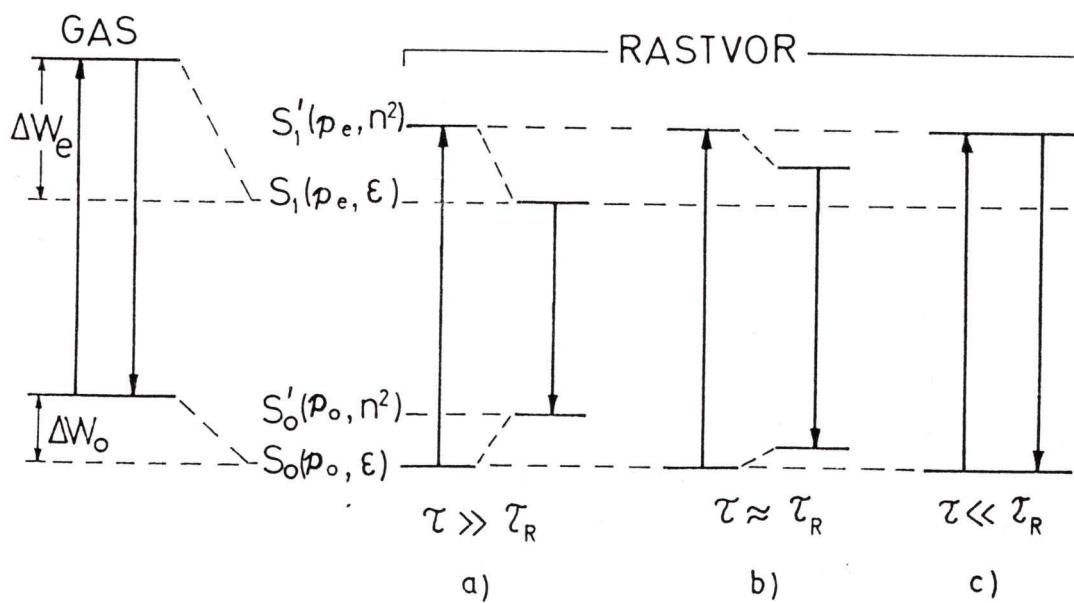
elektronskom stanju. Orientacija molekula rastvarača u solventnoj ljusci je jača kod molekula sa većim dipolnim momentom. Pošto je kod pobuđenog molekula po pravilu dipolni moment veći nego u osnovnom stanju, otuda dolazi posle procesa pobudivanja do snažnije orientacije molekula u solventnoj ljusci a time i veće energije interakcije pobuđenog molekula sa solventnom ljuskom nego što je ona kod nepobuđenog molekula. Za orijentaciju dipola rastvarača molekul rastvorka u rastvaračkom okruženju troši deo svoje energije. Zbog toga dolazi do



Slika 3.1. Šematski prikaz promene stepena orijentacije molekula rastvarača u solventnoj ljusci u slučaju a) manjeg i b) većeg električnog dipolnog momenta molekula rastvorka u osnovnom elektronskom stanju.

smanjenja energije molekula kako u osnovnom tako i u pobuđenom stanju u odnosu na energiju u gasnom stanju, a veličina ove promene zavisi od veličine dipolne interakcije, dakle od jačine električnog dipolnog momenta u datom stanju molekula. Ova promena se ogleda u pomeranju i apsorpcionog [4] i fluorescentnog spektra molekula u rastvoru u odnosu na iste u gasnoj fazi. Električni dipolni moment u osnovnom stanju igra značajnu ulogu u termohemiji, a u pobuđenom stanju u fotofizici i fotohemiji.

Solventna ljudska je u termodinamičkoj ravnoteži sa rastvorkom u osnovnom elektronskom stanju. Energija interakcije u osnovnom stanju, to jest razlika energije osnovnog stanja molekula u gasnom stanju i u rastvoru (slika 3.2)[5, 6, 7] iznosi ΔW_o i nekad se naziva i energija solvatacije. Prilikom apsorpcije fotona ($\sim 10^{-15}$ s) molekul rastvorka, prema Frank-Kondonovom principu [44], prelazi sa ravnotežnog osnovnog stanja (S_o) u pobuđeno Frank-Kondonovo elektronsko stanje (S'_o) bez promene stepena orijentacije u solventnoj ljudsci. Međutim Frank-Kondonovo pobuđeno stanje po pravilu nije ravnotežno stanje pobuđenog molekula. Ravnoteža u pobuđenom stanju se ponovo uspostavlja prema novom električnom dipolnom momentu molekula rastvorka p_e . Za preori-



Slika 3.2. Konfiguracija energetskih nivoa luminescentnog molekula u polarnom rastvaraču u zavisnosti od vremena života pobuđenog stanja (τ) i vremena relaksacione orijentacije rastvarača (τ_R).

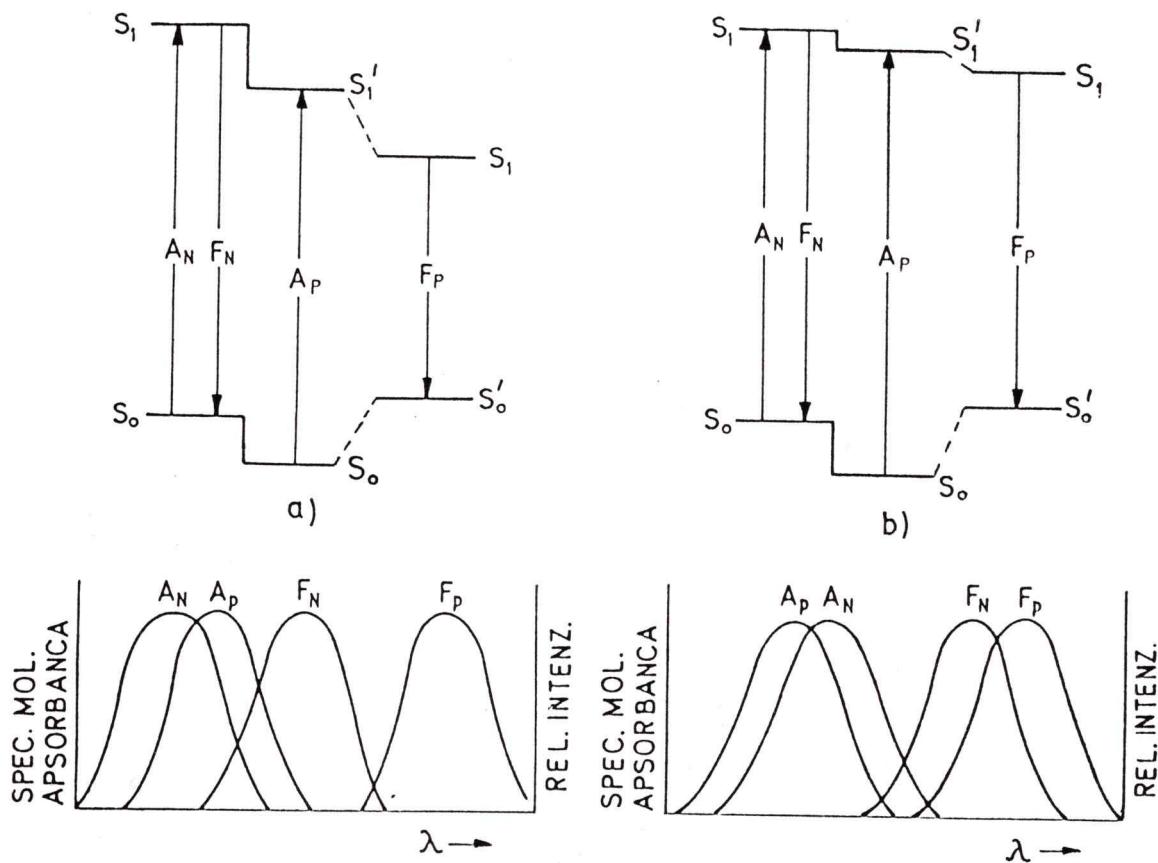
jentaciju solventne ljudske u tečnoj fazi i na sobnoj temperaturi je potrebno vreme reda veličine $\tau_R \sim 10^{-11}$ s i ovo vreme se naziva relaksaciono vreme molekulske rotacije. Energiju interakcije u pobuđenom

stanju ΔW_e (slika 3.2) predstavlja razlika između najniže energije pobuđenog molekula u gasnom stanju i energije ravnotežnog pobuđenog stanja u rastvoru. Srednji život pobuđenog stanja je $\tau \sim 10^{-8}$ s i to je sasvim dovoljno za postizanje ravnotežne konfiguracije u solventnoj ljudsci pre emisije (slika 3.2.a). Iz ravnotežnog pobuđenog stanja (S_1) prilikom emisije bez promena konfiguracije solventne ljudske molekul rastvorka prelazi u Frank-Kondonovo osnovno stanje (S'_0), koje je po pravilu različito od ravnotežnog osnovnog stanja. Odatle se molekul promenom stepena orijentacije dipola solventne ljudske relaksira u osnovno ravnotežno stanje (S_0).

Dok je τ blago temperaturski zavisna veličina τ_R se jako povećava sa snižavanjem temperature. Uslov da je vreme relaksacije τ_R istog reda veličine kao i vreme života τ pobuđenog stanja je ispunjen u okolini temperature smrzavanja rastvora. U tom slučaju dobijamo delimično uspostavljanje relaksacione ravnoteže u pobuđenom stanju, zbog čega je pobuđeni nivo viši od ravnotežnog (sl. 3.2.b.) u odnosu na isti u slučaju prikazanom na slici 3.2.a. i položaj fluorescentnog spektra se, zavisno od uslova, nalazi negde između apsorpcionog spektra i fluorescentnog spektra relaksiranog molekula. Kod smrznutih rastvora je ispunjen uslov $\tau_R \gg \tau$ (slika 3.2.c) tako da ne dolazi do relaksacije reakcionog polja u pobuđenom stanju pa fluorescencija potiče od prelaza sa pobuđenog elektronskog stanja (S'_1) sa reakcionim poljem iz osnovnog stanja.

Što je jači električni dipolni moment u određenim elektronskim stanjima (osnovno ili pobudeno) to je veća energija interakcije rastvorka sa dielektričnim molekulima u okruženju, odnosno dolazi do većeg snižavanja energije ravnotežnog stanja na istu u nepolarnom rastvaraču. Ukoliko je električni dipolni moment molekula rastvorka u pobuđenom elektronskom stanju (p_e) veći od dipolnog momenta u osnovnom (p_o) elektronskom stanju (slika 3.3.a) Frank-Kondonovski nivo u pobuđenom stanju se više smanjuje u odnosu na nepolarni rastvarač od ravnotežnog nivoa u osnovnom stanju. Ovo dovodi do pomeranja apsorpcionog spektra molekula rastvorka [48] u polarnom rastvaraču (P) prema većim talasnim dužinama (crveno pomeranje) u odnosu na spektar u nepolarnom rastvara-

ču (N). Ovakvo ponašanje je karakteristično za većinu $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza sa unutrašnjom promenom elektronske distribucije. U obrnutom slučaju (kada je $p_e < p_o$) u polarnim rastvaračima se apsorpcione trake pomeraju u odnosu na nepolarne prema kraćim talasnim dužinama (plavo pomeranje) (slika 3.3.b). Ovo se javlja kod apsorpcionih prelaza $n \rightarrow \pi^*$ tipa.

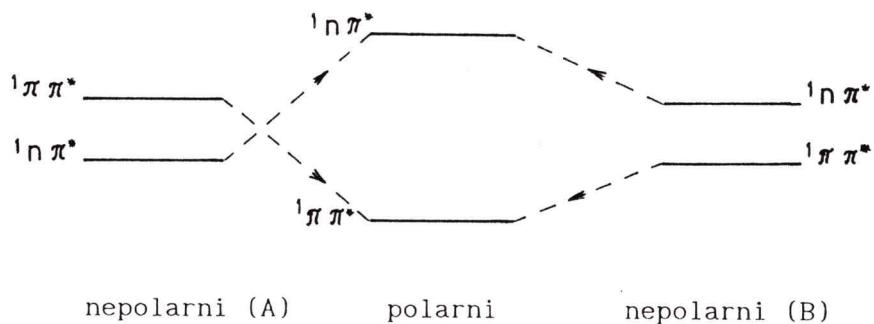


3.3. Prikaz elektronskih prelaza u nepolarnim i polarnim rastvaračima i odgovarajući elektronski spektri pri a) $p_e > p_o$ i b) $p_e < p_o$.

Energije stabilizacije u osnovnom i pobuđenom stanju su istog reda veličine. One isto zavise od veličine električnog dipolnog momenta u osnovnom i pobuđenom elektronskom stanju i polarnosti rastvarača. Povećanje energije stabilizacije dovodi do povećanja crvenog pomeranja

fluorescentnog spektra u odnosu na apsorpcioni spektar. Ako je $p_e > p_o$ zapaža se dodatno crveno pomeranje fluorescentnog spektra u odnosu na apsorpcioni (slika 3.3.a). Pri $p_e < p_o$ orijentacija polarnih molekula rastvarača rezultira crveno pomeranje fluorescencije u odnosu na apsorpciju dok je sam apsorpcioni spektar pomeren ka kraćim talasnim dužinama u odnosu na apsorpcioni spektar u nepolarnom rastvaraču (slika 3.3.b).

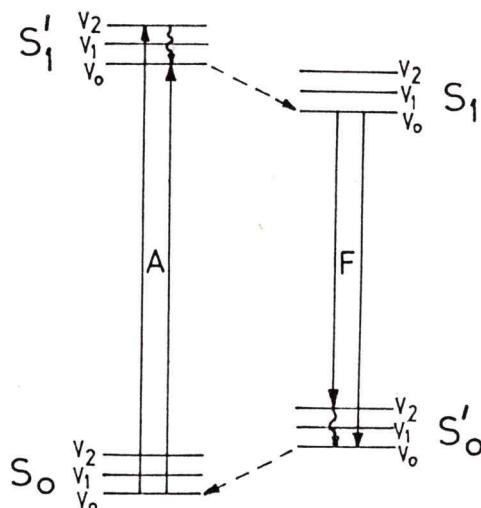
Kada se molekul, sa aromatičnim azotom u prstenu, sa bliskim $^1n\pi^*$ i $^1\pi\pi^*$ nivoima nade u polarnom rastvaraču interakcija sa rastvaračem snižava energiju $^1\pi\pi^*$ nivoa dok se energija $^1n\pi^*$ nivo povećava (slika 3.4) [39, 47].



Slika 3.4. Pomeranje $^1n\pi^*$ i $^1\pi\pi^*$ energetskih nivoa u polarnim sredinama za molekule sa najnižim $^1n\pi^*$ (molekul A) ili $^1\pi\pi^*$ (molekul B) nivoima u nepolarnim rastvaračima.

Na slici 3.5. je data šema elektronskih prelaza pri apsorpciji i fluorescenciji molekula u rastvoru (pri uslovu $\tau \gg \tau_R$) na takozvanom dijagramu četiri energetska nivoa [62]. Apsorpcija se vrši sa osnovnog vibracionog nivoa osnovnog stanja (S_0) na bilo koji vibracioni nivo (obeleženi vibracionim kvantnim brojevima $v_0, v_1, v_2, \text{ itd.}$) pobuđenog Frank-Kondonovog stanja (S'_1). Kao što je već rečeno, za veoma kratko vreme dolazi do unutrašnjeg neradiacionog gašenja na osnovni vibracioni nivo Frank-Kondonovog stanja pa do preorientacije molekula u solvetnoj ljusci u pobuđenom stanju na ravnotežno pobuđeno stanje (S_1) prvog pobuđenog singletnog (fluorescentnog) stanja. Posle toga sledi

fluorescencija na bilo koji vibracioni nivo osnovnog Frank-Kondonovog stanja (S'_0) odakle se unutrašnjim gašenjem i relaksacijom solventne



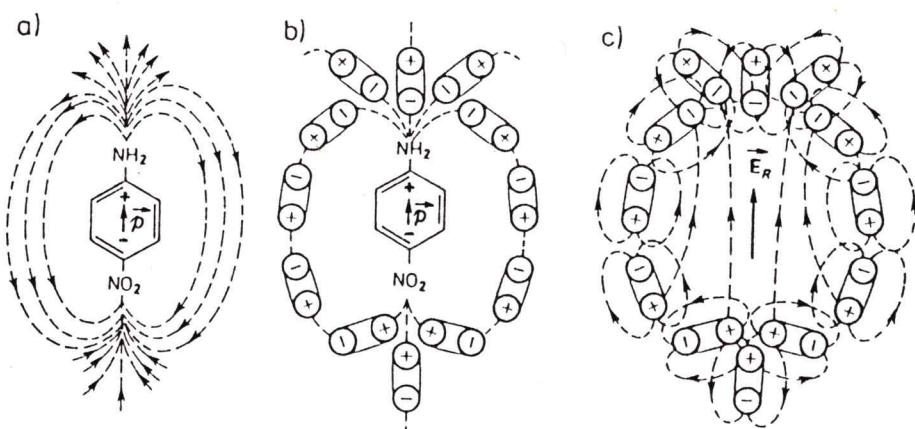
Slika 3.5. Šema elektronskog prelaza molekula u rastvoru pri apsorpciji i emisiji svetlosti.

ljuske molekul ponovo vraća na osnovni vibracioni nivo ravnotežnog osnovnog elektronskog stanja (S_0).

3.2. Onsagerov model interakcije rastvarač-rastvorak

Interakciju molekula i polarnog rastvarača prvi put je objasnio Liptay [1] (Slika 3.6.). Molekul koji poseduje permanentni električni dipolni moment \vec{p} stvara oko sebe elektrostatičko polje (sl. 3.6.a.), koje orijentiše molekule rastvarača oko sebe (sl. 3.6.b.). Ovako orijentisani molekuli rastvarača stvaraju reakciono električno polje (sl. 3.6.c.), koje je iste orijentacije kao i orijentacija dipolnog momenta molekula rastvorka. Ovo reakciono polje se naziva Onsagerovo polje. Pod uticajem ovog polja dolazi kod molekula rastvorka do pomeranja položaja pa čak i promene intenziteta elektronskih spektara. Onsagerovo polje [2] u mnogome zavisi od vrste i trenutne orijentacije molekula rastvarača u okruženju. Po Onsagerovoj teoriji [3] u prostoj aproksimaciji rastvarač se može posmatrati kao homogena sredina sa

električnom permeabilnošću (dielektričnom konstantom) ϵ i indeksom prelamanja n . U ovakvoj kontinualnoj sredini se nalaze sferne šupljine čiji poluprečnici a (Onsagerov radijus) predstavljaju radijus interakcije tačkastog električnog dipola rastvorka sa okruženjem. Jačina



Slika 3.6. Stvaranje reakcionog polja molekula p-nitroanilina u rastvoru. a) polje molekula u gasnom stanju, b) u rastvačkom okruženju i c) reakciono polje rastvarača [1].

reakcionog polja, kao odgovor na interakciju dipolnog momenta rastvorka sa okruženjem, [2] se može izraziti formulom

$$E_R = fp' \quad (3.1)$$

gde je sa p' obeležen ukupni električni dipolni moment u centru sfere koji se dobije kao zbir permanentnog električnog dipolnog momenta molekula rastvorka (p) i indukovanih dipolnih momenta reakcionog polja

$$p' = p, (1 - \alpha f)^{-1} \quad (3.2)$$

gde je α statička polarizibilnost rastvarača a f takozvani faktor reakcionog polja. U slučaju sferičnog reakcionog polja f je skalar dok se kod planarnog molekula kod kojeg se mora uzeti elipsoidalno polje ono prelazi u tenzor reakcionog polja.

Hamiltonijan molekula u rastvoru se može napisati [9, 14, 10, 11, 6] u formi:

$$H = H_0 - \vec{p} \cdot \vec{E}_R \quad (3.3)$$

gde je sa H_0 obeležen Hamiltonov operator slobodnog molekula a sa $\vec{p} \cdot \vec{E}_R$ energija interakcije između dipolnog momenta rastvorka i reakcionog polja. Elemente matrice Hamiltonovog operatora možemo predstaviti za proizvoljni prelaz sa nivoa k na nivo m :

$$\langle m | H | k \rangle = W_k^0 \delta_{mk} - \langle m | \vec{p} | k \rangle \vec{E}_{Rm} \quad (3.4)$$

pri čemu je on za funkciju stanja slobodnog luminescentnog molekula (ψ_m) uzeta sa ortogonalnom nenormiranom matricom, a svojstvene vrednosti energije molekula rastvorka u stanju m su obeležene sa $\langle m | H_0 | m \rangle = W_m^0$. Sa $\langle m | \vec{p} | k \rangle$ je obeležen dipolni moment prelaza između stanja k i m , a δ_{mk} je tzv. kroneker (čija je vrednost 1 ako je $k=m$ ili 0 ako je $k \neq m$).

U razmatranju ćemo se ograničiti na nedegenerisana stanja molekula rastvorka. Tada se energija energetskog stanja opisana funkcijom stanja ψ_m može zgodno izračunati razvijanjem u red [68]. Rešenja za svojstvene energije ovako definisane funkcije stanja su poznata i, ograničivši se na najviše kvadratni član, glase:

$$W_m = W_m^0 - \langle m | \vec{p} | m \rangle \vec{E}_{Rm} - \sum_{k \neq m} \frac{(\langle k | \vec{p} | m \rangle)^2 E_{Rm}^2 \cos^2 \theta_{km}}{W_k^0 - W_m^0} + \dots \quad (3.5)$$

gde je sa θ_{km} obeležen ugao između dipolnog momenta prelaza (između stanja k i m) i električnog polja okruženja. Za optički izotropne sredine $\cos^2 \theta_{km}$ za stanja $k \neq m$ je jednak $1/3$. Jednačina (3.5) nije toliko važna za izračunavanje energije stanja ψ_m koliko nam govori o veličini Štarkovog efekta. Jednačinu (3.5) možemo napisati i u obliku:

$$W_m = W_m^0 - \langle m | \vec{p} | m \rangle \vec{E}_{Rm} - \frac{1}{2} \langle m | \alpha | m \rangle E_{Rm}^2 + \dots \quad (3.6)$$

gde je sa

$$\langle m | \alpha | m \rangle = \frac{2}{3} \sum_{k \neq m} \frac{(\langle k | \vec{p} | m \rangle)^2}{W_k^0 - W_m^0} \quad (3.7)$$

obeležena svojstvena vrednost statičke električne polarizibilnosti molekula rastvorka u stanju m opisanom talasnom funkcijom ψ . Kada se u stanju m uspostavlja ravnoteža molekuli rastvarača su preorijentisani

u polju električnog dipolnog momenta rastvorka tako da su u ravnoteži vektor električnog dipolnog momenta rastvorka $\langle m | \vec{p} | m \rangle$ i vektor električnog polja reakcionog polja \vec{E}_R uvek kolinearni. Po definiciji električnog dipolnog momenta, on je jednak promeni energije elektronskog nivoa pri jediničnoj promeni jačine spoljašnjeg električnog polja. Po ovoj definiciji možemo izraziti ukupnu jačinu dipolnog momenta u centru Onsagerove sfere dejstva u proizvoljnom ravnotežnom m elektronском stanju iz jednačine (3.6)

$$\langle m | \vec{p}' | m \rangle = - \frac{\partial W_m}{\partial E_{Rm}} = \langle m | \vec{p} | m \rangle + \langle m | \alpha | m \rangle \vec{E}_{Rm} \quad (3.8)$$

Ako u ovu jednačinu uvrstimo izraz za jačinu reakcionog polja (jednačina 3.1) u m -tom ravnotežnom stanju

$$\vec{E}_{Rm} = f \langle m | \vec{p}' | m \rangle \quad (3.9)$$

dobijemo izraz za ukupnu jačinu dipolnog momenta u centru sfere

$$\langle m | \vec{p}' | m \rangle' = \frac{\langle m | \vec{p} | m \rangle}{1 - f \langle m | \alpha | m \rangle} \quad (3.10)$$

Ova jednačina predstavlja generalizaciju jednačine 3.2. na bilo koje proizvoljno elektronsko stanje.

3.3. Uticaj rastvarača na apsorpcione i fluorescentne spektre

Sva dosadašnja razmatranja su se bazirala na Onsagerovoј interakciji između molekula rastvorka i kontinualnog okruženja. Ova interakcija dipolnog karaktera između molekula rastvorka i rastvarača je velikog dometa. Da bi se uzeli u obzir i interakcije malog dometa (npr. vodonične veze) potrebno je u kvantnomehanički račun uvesti interakcione energije između svakog molekula rastvarača i rastvorka. Uvedenje viših aproksimacija dipolne interakcije od Onsagerovog, pa čak i kad se račun ograniči na najbliže susede u okruženju daje praktično jako komplikovan račun.

Ukoliko ipak želimo da posmatramo stvaranje vodonične veze, koja je interakcije kratkog dometa, Onsagerova aproksimacija je prilično dobro

primenljiva. U ovoj aproksimaciji dielektričnog kontinuma vodonično vezan molekul se stavlja u centar sferne šupljine i na ovakav sistem se primenjuje klasična Onsagerova teorija. Uopšteno, ukoliko se u sistemu posmatra i interakcija kratkog dometa, elektronska energija se može razložiti na dva člana:

$$W_m^{r,F} = (W_0)_m^{r,F} + (W_I)_m^{r,F} \quad (3.11)$$

gde je sa $(W_0)_m^{r,F}$ označena elektronska energija u m-tom nivou za ravnotežno ili Frank-Kondonovsko stanje koja potiče od dipolne interakcije dugog dometa nazvane i orijentaciona interakcija, a $(W_I)_m^{r,F}$ predstavlja stabilizacionu energiju za ista stanja čiji je izvor interakcija kratkog dometa (indukovani efekt). Na isti način se reakciono polje \vec{E}_R može razdvojiti na dve komponente: na orijentacioni (inercijalni) deo \vec{E}_{R0} i induktivni (elektronsko pomeranje) \vec{E}_{RI} .

$$\vec{E}_R = \vec{E}_{R0} + \vec{E}_{RI} \quad (3.12)$$

Slično kao što je definisano ukupno reakciono polje jednačinom (3.1), uvodenjem tenzora reakcionog polja f' , koji odgovara interakciji kratkog dometa, komponente reakcionog polja (kada se molekul rastvorka nalazi u stanju m) možemo napisati u formi

$$\vec{E}_{RIm} = f' \langle m | \vec{p}' | m \rangle = f' \frac{\langle m | \vec{p} | m \rangle}{1 - f \langle m | \alpha | m \rangle} \quad (3.13)$$

ili pošto su svi vektori kolinearni za ravnotežno stanje m

$$E_{RI} = f' p' = f' p (1-\alpha f)^{-1} \quad (3.13.a)$$

i

$$\vec{E}_{R0m} = (f-f') \langle m | \vec{p}' | m \rangle = (f-f') \frac{\langle m | \vec{p} | m \rangle}{1 - f \langle m | \alpha | m \rangle} \quad (3.14)$$

ili

$$E_{R0} = (f-f') p'' = p (f-f') (1-\alpha f)^{-1} \quad (3.14.a)$$

Ova rešenja kvantnomehaničkog modela u sebi sadrže kvantnomehaničke parametre (f i f') koji definišu specifične mikroskopske interakcije između molekula. Da bi ova teoretska razmatranja dobila eksperimentalnu primenljivost potrebno je te veličine mikrodejstva povezati sa makroskopsko merljivim veličinama. Puno je radova objavljeno na ovu

temu [12, 2, 11] i dobijeni su sledeći rezultati. Ukoliko se za reakciono polje uzima elipsoid sa osama $2a$, $2b$ i $2c$, gde je orijentacija ose a u pravcu električnog polja dipola molekula rastvorka, tenzori f i f' se dobijaju u formi [2, 13]:

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{abc} \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} F(\epsilon, A_1) \quad (3.15)$$

$$f' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{abc} \frac{n^2-1}{2n^2+1} F(n^2, A_1) \quad (3.16)$$

gde su

$$F(\epsilon, A_1) = \frac{3A_1 (1 - A_1)(2\epsilon + 1)}{2\epsilon + (\epsilon - 1)A_1} \quad (3.17)$$

$$F(n^2, A_1) = \frac{3A_1 (1 - A_1)(2n^2 + 1)}{2n^2 + (n^2 - 1)A_1} \quad (3.18)$$

i

$$A_1 = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a^2)^{3/2} (s + b^2)^{1/2} (s + c^2)^{1/2}} \quad (3.19)$$

Ukoliko se posmatranje suzi na elipsoidno reakciono polje sa jednakim osama b i c [15] i ako je osa simetrije a duža ($a>b$), koristeći oznaku $p=a/b$ dobijamo uprošćen izraz za funkciju A_1

$$A_1 = -\frac{1}{p^2 - 1} + \frac{p}{(p^2 - 1)^{3/2}} \ln p + (p^2 - 1)^{1/2} \quad (3.20)$$

a za spljoštene (diskoidne) molekule gde je $a < b$

$$A_1 = -\frac{1}{1 - p^2} + \frac{p}{(1 - p^2)^{3/2}} \operatorname{arc cos} p \quad (3.21)$$

Tenzori f i f' se uprošćavaju ako se uzima sferno polje poluprečnika a koje se često uzima kao zadovoljavajuća aproksimacija u računu. U tom slučaju je (pošto je $A_1=1/3$ i $F(\epsilon, A_1)=F(n^2, A_1)=1$)

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{a^3} \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} \quad (3.22)$$

$$f' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{a^3} \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad (3.23)$$

Vratimo se za momenat na sliku 3.2. Pored oznaki singletnih stanja u osnovnom i pobudrenom elektronском stanju u zagradi se nalaze para-

metri koji opisuju energiju datih stanja. Iz predhodnog razmatranja se vidi da su jednačine koje opisuju faktore reakcionog polja f i f' po formi potpuno identične. Fizički identični smisao dobijaju ako član n^2 shvatimo kao visokofrekventnu dielektričnu konstantu sredine pri rezonatnom elektronskom prelazu, dok ϵ predstavlja statičku dielektričnu konstantu [79].

Prilikom optičkog pobudivanja molekula dolazi do promene električnog dipolnog momenata zbog promene elektronske konfiguracije molekula u pobudenom stanju. Promenom te konfiguracije menja se i jačina vodonične veze, drugaćija je interakcija sa reakcionim poljem, tako da se menja i stabilizaciona energija. Većina ovih procesa se vrlo brzo odigrava. Najsporiji proces u ovom nizu je preorientisanje molekula solventne ljske na novonastale okolnosti. Električni dipolni momenat u pobudenom stanju u opštem slučaju nije kolinearan sa vektorom dipolnog momenta u osnovnom stanju, pa molekuli okruženja moraju pratiti njegovu orijentaciju da bi reakciono polje u ravnoteži bilo kolinearno sa izmenjenom orijentacijom dipolnog momenta molekula rastvorka. Naravno, zbog izmenjene veličine dipolnog momenta u pobudenom u odnosu na osnovno stanje doći će i do promene jačine reakcionog polja saglasno jednačini (3.1). Zbog velike brzine pobudivanja molekul iz stanja m prelazi u Frank-Kondonovsko pobuđeno stanje k . Ukupni električni dipolni moment u ovom Frank-Kondonovskom stanju (prema jednačini 3.10) je jednak zbiru dipolnog momenta molekula rastvorka u pobudenom stanju, dipolnog momenta koji nastaje interakcijom kratkog dometa molekula u pobudenom stanju i dipolnog momenta nastalog interakcijom dugog dometa između pobudenog molekula rastvorka i solventne ljske u osnovnom stanju. Ovo poslednje je ostalo isto kao u osnovnom stanju zbog izuzetne sporoće preorientacije reakcionog polja. Tako je ukupni dipolni moment Frank-Kondonovskog stanja p_F' na pobudenom kvantnom stanju k jednak

$$\langle k | \vec{p}_F' | k \rangle = \langle k | \vec{p}' | k \rangle + \langle k | \alpha | k \rangle \left[(f-f') \langle m | \vec{p}' | m \rangle + f' \langle k | \vec{p}_F' | k \rangle \right] \quad (3.24)$$

odakle se može izraziti ukupni Frank-Kondonovski električni dipolni moment pobudenog stanja (koristeći još izraz za ukupni dipolni moment

osnovnog stanja - jednačina 3.10)

$$\langle k | \vec{p}_F | k \rangle = \frac{1}{1 - f' \langle k | \alpha | k \rangle} \left[\langle k | \vec{p} | k \rangle + \langle k | \alpha | k \rangle \frac{f-f'}{1 - f \langle m | \alpha | m \rangle} \langle m | \vec{p} | m \rangle \right] \quad (3.25)$$

Reakcionalo polje interakcije kratkog dometa u ovom stanju je na osnovu jednačine (3.12) i (3.25)

$$\vec{E}_{RIk}^F = \frac{f'}{1 - f' \langle k | \alpha | k \rangle} \left[\langle k | \vec{p} | k \rangle + \langle k | \alpha | k \rangle \frac{f-f'}{1 - f \langle m | \alpha | m \rangle} \langle m | \vec{p} | m \rangle \right] \quad (3.26)$$

dok je zbog inercije preorijentisanja reakcionalo polje dugog dometa ostao isto kao u osnovnom stanju, predstavljeno sa jednačinom (3.14).

Na bazi ovog modela, uz zadršku uvedenih aproksimacija, moguće je odrediti energiju ravnotežnog stanja koja je nastala pod deljstvom elektrostatičke interakcije između molekula rastvorka i solventne ljeske. Kao polazna jednačina se koristi jednačina za energiju energetskog stanja (3.6) upotpunjena izrazom reakcionalog polja za dve interakcije (3.12). Energija osnovnog (o) elektronskog ravnotežnog stanja pod deljstvom interakcije dipola molekula rastvorka i reakcionalog polja se dobije:

$$W_o^r = W_o^o - \langle o | \vec{p} | o \rangle (\vec{E}_{R1o} + \vec{E}_{R0o}) - \frac{1}{2} \langle o | \alpha | o \rangle (\vec{E}_{R1o} + \vec{E}_{R0o})^2 + \dots \quad (3.27)$$

gde su

$$\vec{E}_{R1o} = f' \frac{\langle o | \vec{p} | o \rangle}{1 - f \langle o | \alpha | o \rangle} \quad (3.28)$$

i

$$\vec{E}_{R0o} = (f-f') \frac{\langle o | \vec{p} | o \rangle}{1 - f \langle o | \alpha | o \rangle} \quad (3.29)$$

a sa W_o^o je obeležena energija osnovnog elektronskog stanja slobodnog molekula rastvorka. Energija pobuđenog (e) Frank-Kondonovskog stanja na osnovu jednačina (3.6) i (3.26) je:

$$W_e^F = W_e^e - \langle e | \vec{p} | e \rangle (\vec{E}_{R1e}^F + \vec{E}_{R0o}) - \frac{1}{2} \langle e | \alpha | e \rangle (\vec{E}_{R1e}^F + \vec{E}_{R0o})^2 + \dots \quad (3.30)$$

gde je

$$\vec{E}_{R1e}^F = \frac{f'}{1 - f' \langle e | \alpha | e \rangle} \left[\langle e | \vec{p} | e \rangle + \langle e | \alpha | e \rangle \frac{f-f'}{1 - f \langle o | \alpha | o \rangle} \langle o | \vec{p} | o \rangle \right] \quad (3.31)$$

a W_e^o predstavlja energiju pobudenog elektronskog stanja slobodnog molekula rastvorka.

Predpostavljemo da se polarizibilnost molekula ne menja u osnovnom i pobudjenom elektronskom stanju i sa α obeležimo njenu srednju vrednost, a sa p_o i p_e obeležimo svojstvene vrednosti operatora dipolnog momenta u osnovnom i pobudjenom stanju, na osnovu jednačina (3.27)-(3.31) možemo napisati jednačinu pomeranja talasnog broja apsorpcionog spektra molekula rastvorka u rastvaraču u odnosu na apsorpciju slobodnog molekula [16, 17]

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu}_A &= \frac{(W_e^F - W_o^r) - (W_e^o - W_o^o)}{hc} = \\ &= - \frac{\vec{p}_o(\vec{p}_e - \vec{p}_o)}{hc(1-\alpha f')} \left[\frac{f}{1-\alpha f} - \frac{f'}{1-\alpha f'} \right] - \frac{p_e^2 - p_o^2}{2hc} (2 - \alpha f') \frac{f'}{(1-\alpha f')^2} \quad (3.32) \end{aligned}$$

Na sličan način se može izvesti i pomeranje talasnog broja fluorescencije u odnosu na fluorescenciju u gasu:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\nu}_F &= \frac{(W_e^r - W_o^F) - (W_e^o - W_o^o)}{hc} = \\ &= - \frac{\vec{p}_e(\vec{p}_e - \vec{p}_o)}{hc(1-\alpha f')} \left[\frac{f}{1-\alpha f} - \frac{f'}{1-\alpha f'} \right] - \frac{p_e^2 - p_o^2}{2hc} (2 - \alpha f') \frac{f'}{(1-\alpha f')^2} \quad (3.33) \end{aligned}$$

Pomeranje talasnog broja fluorescentne trake u odnosu na apsorpcionu se može izračunati na osnovu jednačina (3.32) i (3.33)

$$\Delta\tilde{\nu}_A - \Delta\tilde{\nu}_F = \frac{(\vec{p}_e - \vec{p}_o)^2}{hc(1-\alpha f')} \left[\frac{f}{1-\alpha f} - \frac{f'}{1-\alpha f'} \right] \quad (3.34)$$

Jednačina (3.34) predstavlja Štarkov efekt pomeranja talasnog broja fluorescentne trake u odnosu na apsorpcionu u rastvorima. Kao što se vidi iz jednačine Štarkovo pomeranje je upravo proporcionalno kvadratu dipolnog momenta prelaza između osnovnog i pobudjenog elektronskog stanja.

3.4. Apsorpcioni i fluorescentni spektri u dvokomponentnim rastvaračima

Kada se molekul sa permanentnim dipolnim momentom nalazi u rastvoru, koji se sastoji od smeše nepolarnog (I) i polarnog (II) rastvarača [24, 25], u solventnoj ljudsci se nalaze i polarni i nepolarni molekuli u određenom brojnom odnosu. Polarni molekuli pod uticajem molekula rastvorka se orijentisu u solventnoj ljudsci na ranije opisan način. Ovakvo reakcionalno polje dalje privlači polarne molekule rastvarača ka molekulu rastvorka, istiskujući pri tome nevezane nepolarne molekule iz sastava solventne ljudske. Potpunoj popuni solventne ljudske polarnim molekulima rastvarača se suprotstavlja difuzija koja održava i izvesnu koncentraciju nepolarnih molekula u ljudsci. Ovakvo pregrupisavanje polarnih molekula u solventnoj ljudsci dovodi do povećanja lokalne dielektričke konstante ϵ_1 u ljudsci, koja će zbog prisustva nepolarnih molekula u ljudsci zato biti manja od dielektrične konstante čistog polarnog rastvarača ali ipak veća od srednje vrednosti dielektrične konstante rastvaračke smeše. To se može primetiti na osnovu neregularnog pomeranja apsorpcionog i fluorescentnog spektra molekula u ovakvim dvokomponentnim rastvaračima u odnosu na srednju dielektričnu konstantu smeše. Pomeranje spektara odgovara uticaju lokalne dielektrične konstante ϵ_1 a ne srednjoj dielektričnoj konstanti smeše rastvarača. Lokalna dielektrična konstanta se dakle može odrediti na osnovu ispitivanja spektroskopskih promena u smeši nepolarnog i polarnog rastvarača sa približno jednakim dimenzijama molekula i indeksa prelamanja obe komponente a različitim dielektričnim permeabilnostima.

Kako je već rečeno, u formirajući solventne ljudske u dvokomponentnoj smeši učestvuju i polarni a i nepolarni molekuli rastvarača. Stepen popune rastvaračke ljudske $\langle \Theta \rangle$ se definiše kao broj polarnih molekula u ljudsci u odnosu na ukupan broj molekula rastvarača u istom [19]. Pošto se polarni molekuli obeležavaju sa indeksom II

$$\langle \Theta \rangle \equiv \langle \Theta_{II} \rangle = 1 - \langle \Theta_I \rangle = \frac{z_{II}}{z_I + z_{II}} \quad (3.35)$$

gde je sa z_I i z_{II} obeleženi brojevi nepolarnih i polarnih molekula u rastvaračkoj ljusci. Lokalna relativna dielektrična konstanta u ljusci se može računati izrazom

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \epsilon_I \langle \Theta_I \rangle + \epsilon_{II} \langle \Theta_{II} \rangle \quad (3.36)$$

Pomeranje apsorpcionih i fluorescentnih traka molekula u dvokomponentnoj smeši u odnosu na iste u nepolarnom rastvaraču (pri uslovu $1/4\pi\epsilon_0 \cdot \alpha/a^3 \approx 1/2$) za sforno reakcionalno polje ($F(\epsilon, A) = F(n^2, A) = 1$) pri aproksimaciji do reda drugog stepena prema jednačinama (3.32) i (3.33) [24, 26] iznosi

$$\tilde{\Delta\nu}_{A,F} = \tilde{\Delta\nu}_{A,F}^{I+II} - \tilde{\Delta\nu}_{A,F}^I = -C_{A,F} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\langle \epsilon_1 \rangle - 1}{\langle \epsilon_1 \rangle + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (3.37)$$

gde je

$$C_A = \frac{m_2 - m_1}{2} \quad C_F = \frac{m_1 + m_2}{2} \quad (3.38)$$

a m_1 i m_2 su definisani jednačinama:

$$m_1 = \frac{2(\vec{p}_e - \vec{p}_o)^2}{\beta a^3} \quad (3.39)$$

$$m_2 = \frac{2(p_e^2 - p_o^2)}{\beta a^3} \quad (3.40)$$

Sa β je obeležena univerzalna konstanta:

$$\beta = 2\pi\epsilon_0 hc = 1.105110440 \cdot 10^{-35} \text{ C}^2 \quad (3.41)$$

Ova jednačina može poslužiti da se na osnovu pomaka talasnih brojeva apsorpcionih ili fluorescentnih spektara u binarnoj smeši u odnosu na nepolarni rastvarač izračuna vrednost lokane dielektrične konstante u binarnoj smeši u osnovnom ili pobudenom elektronском stanju

$$\langle \epsilon_1 \rangle = \frac{n^2 - 2 \tilde{\Delta\nu}_{A,F}}{1 + \tilde{\Delta\nu}_{A,F}^I} \quad (3.42)$$

a na osnovu nje i jednačina (3.35) i (3.36) stepen popune rastvaračke

ljuske

$$\langle \Theta \rangle' = \frac{\langle \epsilon_1 \rangle - \epsilon_I}{\epsilon_{II} - \epsilon_I} \quad (3.43)$$

Treba još napomenuti da rastvaračka ljeska u opštem slučaju ne mora biti ista u osnovnom i u pobudenom elektronskom stanju molekula rastvorka. Odredivanje lokalne dielektrične konstante u osnovnom stanju se vrši na osnovu pomaka apsorpcionih spektara a u pobudjenom stanju na bazi pomaka fluorescentnih spektara. Na osnovu ovih vrednosti je moguće dalje odredivanje stepena popune i u osnovnom i u pobudjenom stanju molekula.

Statistički model trokomponentnog rastvora (polarni i nepolarni rastvarač i rastvorak) dao je Mazurenko [91]. Relativni stepen popune rastvaračke ljeske sa polarnim molekulima (čiji je molarni udeo u rastvoru x) ovaj model daje u sledećem obliku

$$\frac{\Theta_{A,F}}{1 - \Theta_{A,F}} = \frac{x}{1-x} \exp \left(- \frac{W_{A,F}^S}{kTN_s} \right) \quad (3.44)$$

gde je sa k obeležena Boltzman-ova konstanta a sa T absolutna temperatura. $W_{A,F}^S$ predstavlja srednju energiju interakcije molekula sa rastvaračkim okruženjem u osnovnom (A) i pobudjenom (F) elektronskom stanju u dvokomponentnom rastvaraču. Statistički stepen popune je odnos broja polarnih (N) i broja ukupnih molekula (N_s) u statističkoj solventnoj ljesci. On se na osnovu navedene teorije [91] može izračunati iz spektroskopskih veličina na osnovu jednačine

$$\Theta_{A,F} = \frac{\tilde{\nu}_{A,F}^I - \tilde{\nu}_{A,F}}{\tilde{\nu}_{A,F}^I - \tilde{\nu}_{A,F}^{II}} \quad (3.45)$$

Ukoliko se u razmatranju uzima u obzir i polarnost molekula rastvorka precizniji izraz za stepen popune definiše Kawski [93]

$$\Theta_{A,F} = \frac{(n^2 + 2)^3 (\tilde{\nu}_{A,F}^I - \tilde{\nu}_{A,F})}{(\epsilon_{II} - \epsilon_I) 3 \cdot (2n^2 + 1) C_{A,F} - (n^2 + 2)^2 (\tilde{\nu}_{A,F}^I - \tilde{\nu}_{A,F}^{II})} \quad (3.46)$$

gde su $C_{A,F}$ definisani jednačinama (3.38).

Pošto se veličine određuju eksperimentalnim putem najzgodnije je jednačinu (3.44) linearizovati logaritmovanjem

$$\ln \frac{\Theta_{A,F}}{1 - \Theta_{A,F}} = \ln \frac{x}{1-x} + \chi_{A,F} \quad (3.47)$$

gde je uvedena oznaka

$$\chi_{A,F} = - \frac{W_{A,F}^s}{kT N_s} \quad (3.48)$$

Ukoliko se na osnovu eksperimentalnih rezultata nacrta
 $\ln \frac{\Theta_{A,F}}{1 - \Theta_{A,F}}$ u funkciji $\ln \frac{x}{1-x}$ odsečak na ordinati prestavlja
 upravo vrednost veličine $\chi_{A,F}$. Poznavajući ovu vrednost može se izračunati statistički broj molekula u rastvaračkoj ljudsci

$$N_s = \frac{hc (\tilde{\nu}_F^I - \tilde{\nu}_F^{II} + \tilde{\nu}_A^I - \tilde{\nu}_A^{II})}{2kT (\chi_F - \chi_A)} \quad (3.49)$$

a onda i srednja energija interakcije (između jednog molekula rastvarača i rastvorka)

$$-\Delta W_{A,F}^s = \frac{kT \frac{N_s \chi_{A,F}}{N_s}}{N_s} = kT \chi_{A,F} \quad (3.50)$$

u osnovnom (A) i prvom pobudjenom elektronском (fluorescentnom) (F) stanju.

4. EKSPERIMENTI

4.1. Supstance

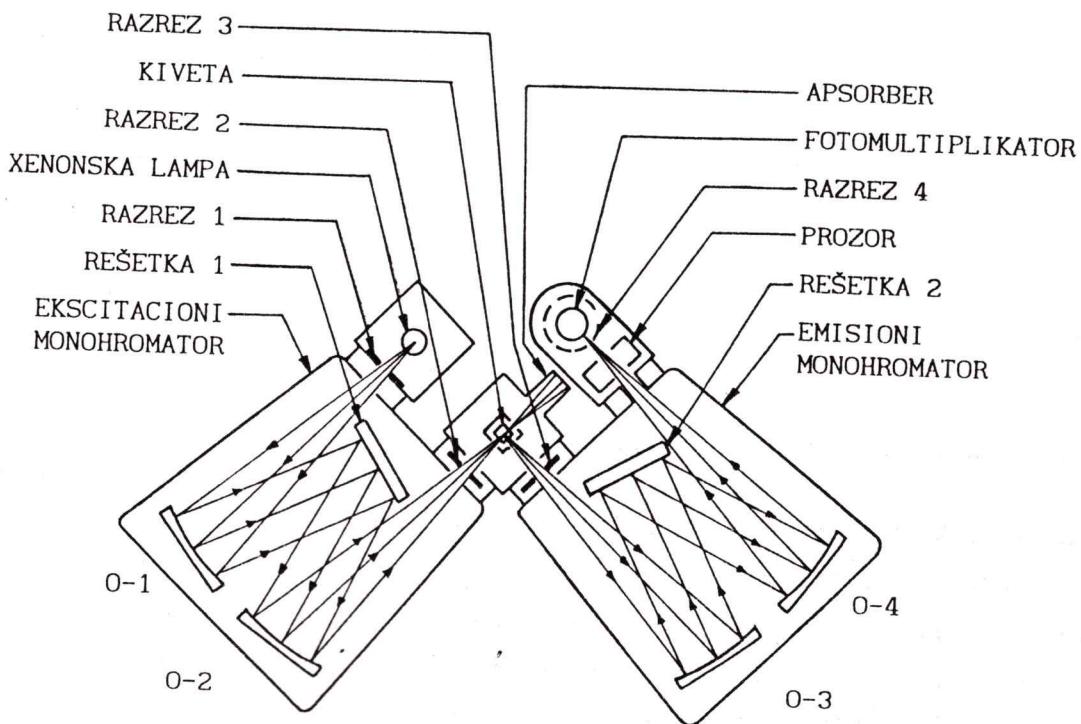
Hinolin je proizvodnje firme Glavkoksi, metilhinolini su od firme BDH. Proizvođač izohinolina je Merck a aminoizohinolina je Schuchard. Sinteza derivata salicilne kiseline N,N'-di-saliciloil-1,2-etandiamina je opisana u radu [101]. Supstance su korišćene bez daljnog prečišćavanja. Rastvarači koji su korišteni u ispitivanjima su: etanol, acetonitril, dioksan (Kemika); n-heksan, n-heptan (Merck-Alkaloid); hlorobenzol, N,N-dimetilformamid (Merck-Schuchard); tetrahidrofuran, n-butanol (Merck); etilacetat, metanol (Alkaloid) i n-pantan (Carlo Erba). Za vodene rastvore je korišten Britton-Robinson-ov puffer [114] dok su superkiseli rastvori pravljeni razređivanjem koncentrovane sumporne kiseline (Zorka), a kiselost rastvora odredena Hammett-ovom funkcijom kiselosti H_o [115].

4.2. Tehnika i merenja

Apsorpcioni spektri uzoraka na sobnoj temperaturi su snimljeni na spektrofotometru Carl Zeiss VSU1, kod koga je elektrometar zamjenjen fotomultiplikatorom.

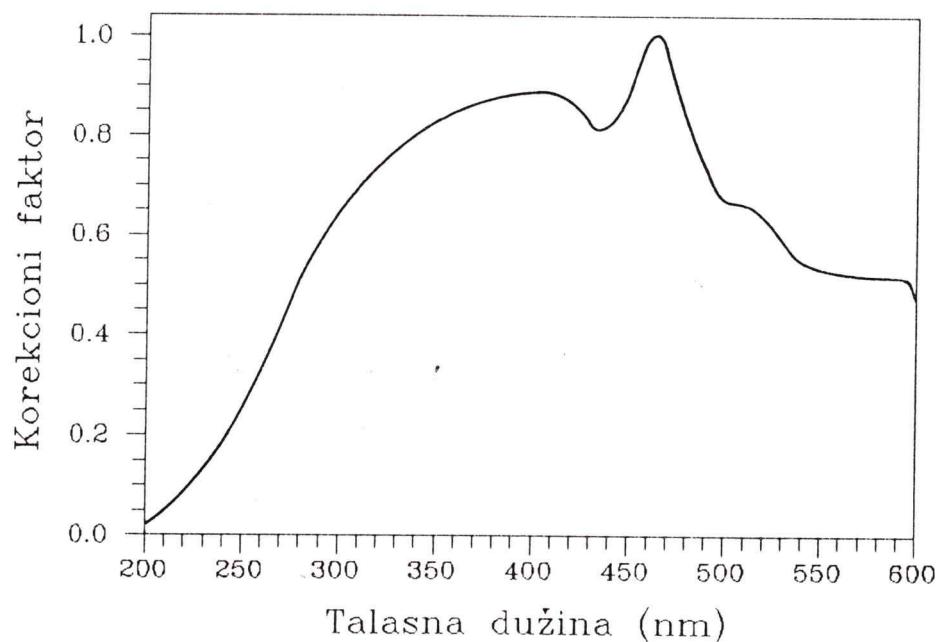
Ekscitacioni i fluorescentni spektri su snimljeni na spektrofotoflourimetru Aminco-Bowman sa elipsoidalnim ogledalom za Xenonsku lampa [52]. Kod ovakvog sistema ugao izmedu ekscitacije i posmatranja uzorka je 90° . Principijelna šema uređaja je data na slici 4.1. U osnovi uređaj sadrži izvor svetlosti (Xenonska lampa), dva monohromatora, kućište za kivete, fotomultiplikator sa napajačem, merni instrument i pisač. Ekscitacioni monohromator sadrži konkavno ogledalo (O-1) čiji je zadatak da svetlost sa ulaznog razreza usmeri paralelno na optičku rešetku. Optička rešetka je refleksionog tipa (sa 600 zareza po mili-

metru) na kojoj se vrši razlaganje svetlosti. Konkavno ogledalo (0-2) formira spektar Xenonske lampe u ravni izlaznog razreza. Rotacijom rešetke skanira se spektar Xenonske lampe preko izlaznog razreza, kroz koji prolazi zračenje u uskotalasnom intervalu (manje ili više monohromatsko) kojim se vrši pobudivanje uzorka. Drugi (emisioni) monohromator služi za analiziranje luminescentnog zračenja uz istovremeno merenje intenziteta i talasne dužine. Blejz rešetke ekscitujućeg monohromatora je na 300 nm a emisijonog na 500 nm. Signal iz fotomul-

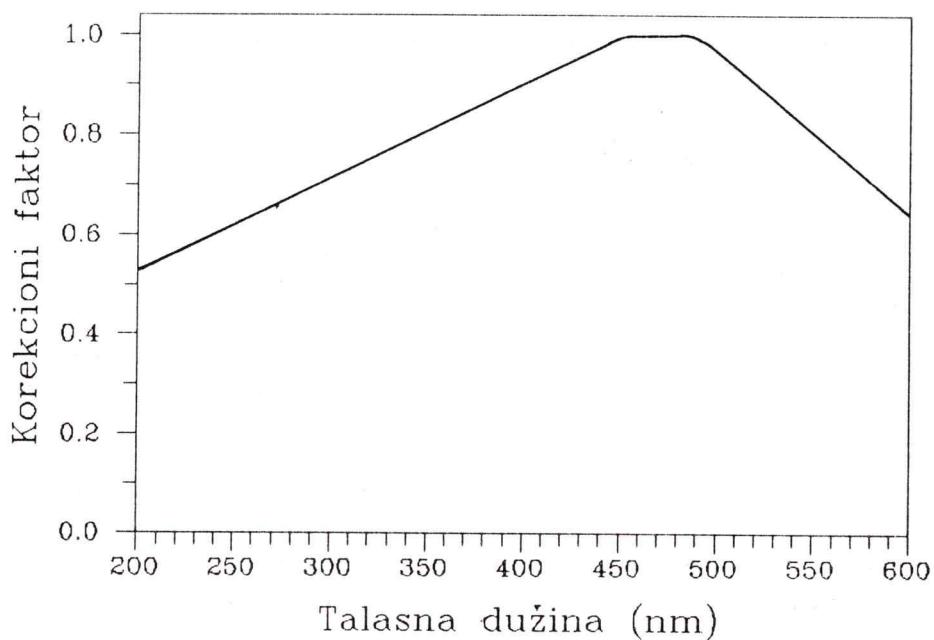


Slika 4.1. Principijelna šema spektrofotofluorometra Aminco-Bowman.

tiplikatora (R446S) stiže na merni instrument a odatle i na ordinatu pisača. Fluorescentni spektar se može skanirati i registrovati automatski pisačem Philips tip PM 8120. Abscisu pisača pokreće signal dobiven iz monohromatora i koji je proporcionalan talasnoj dužini. Snimljeni grafici daju nekorigovani kvantni intenzitet spektra u funkciji talasne dužine. Za spektralno korigovanje ekscitacionog



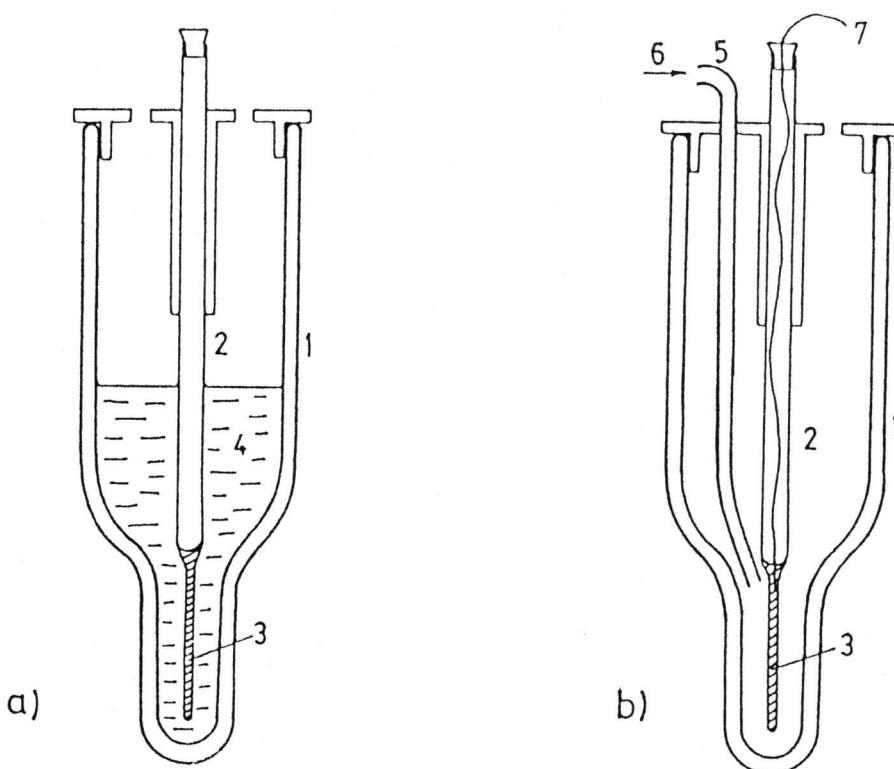
Slika 4.2. Kalibraciona kriva spektrofotofluorometra Aminco-Bowman za korekciju ekscitacionih spektara (spektralna raspodjela intenziteta upadnog zračenja na uzorak).



Slika 4.3. Kalibraciona kriva spektrofotofluorometra Aminco-Bowman za korekciju emisionih spektara.

spektra korišćen je Rodamin B kvantni brojač u metanolu (koncentracije 5 g/lit) [49, 50], a luminescentni spektri su korigovani standardnom kalibracionom lampom [51]. Kalibracione krive za ekscitacione i emisione spekture su date na slikama 4.2. i 4.3.

Spektrofotofluorometar je predviđen za snimanje uzorka na sobnoj temperaturi i pomoću tečnog azota na 77 K. Za snimanje uzorka na sobnoj temperaturi korištene su Beckman-ove kvarcne kivete 10 mm, sa



Slika 4.4. Presek optičkog kriostata za snimanje uzorka pri a) 77 K i b) na temperaturama 100 K - 293 K. 1- optički Dewar, 2- okrugla kvarcna kiveta, 3- uzorak, 4- tečni azot, 5- cevčica za dovod azotne pare, 6- azotna para i 7- termopar.

sva četri optički providna bočna zida. Spektri uzorka na 77 K su snimljeni pomoću kvarcnog optičkog Dewara (slika 4.4.a.) sa kvarcnom okruglim mikrokivetom koja se u donjem delu sužava na unutrašnji prečnik 1mm u koji se ubacuje uzorak.

Izvršena je i dodatna adaptacija spektrofotofluorimetra i isti je osposobljen za snimanje luminescencije i ekscitacije uzorka na temperaturama od 100 K do sobne. Hladna azotna para dobijena ključanjem tečnog azota u Union Carbid Dewar-ovom sudu od 10 dm^3 se preko plastične cevi uduvava u optički Dewar sa uzorkom (slika 4.4.b.). Temperatura uzorka se reguliše brzinom protoka hladne azotne pare. Za merenje temperature uzorka korišten je kromel-alumel termopar firme Sodern ($\phi 0.5 \text{ mm}$) sa kalibracionom krivom iz knjige [28] strana E106, a napon na termoparu je meren standardnim digitalnim multimetrom Ivel 1111. Tačnost određivanja temperature je $\pm 2 \text{ K}$.

5. ELEKTRIČNI DIPOLNI MOMENT

5.1. Električni dipolni moment u osnovnom elektronском stanju

Električni dipolni moment u osnovnom stanju se može odrediti raznim metodama: polarizacijom fluorescencije, pomoću efekta električnog dihroizma, preko kontaktnog potencijala, dielektričnog virijalnog koeficijenta, elektron rezonancem, Kerr-ovim efektom, preko brzine zvuka, itd. Za veliku većinu šupstanci dipolni moment u osnovnom stanju je dat u mnogobrojnim tablicama eksperimentalnih dipolnih momenata [57, 92]. Spektroskopska metoda koja se koristi u radu za određivanje električnog dipolnog momenta molekula u osnovnom ravnotežnom stanju daje korelaciju između električnog dipolnog momenta u osnovnom stanju i Onsagerovog radijusa molekula rastvorka. Na bazi ove korelacije i uz poznavanje dipolnog momenta u osnovnom stanju moguće je eksperimentalno odrediti Onsagerov radius, što se u mnogo slučajeva pokazalo kao bolja metoda od procenjivanja Onsagerovog radijusa na osnovu geometrije molekula rastvorka. Mnogi autori [88] za Onsagerov radius a uzimaju najdužu osu molekula a u zavisnosti od geometrije molekula uzimaju ili sferno reakciono polje ili pljosnati elipsoid sa osama $a = 0.8 \cdot b$ ili $a = 0.5 \cdot b$.

U radovima [89, 90] prikazan je metod izračunavanja Onsagerovog radijusa velikog broja rastvarača (tečnosti) pomoću formule

$$a_r^3 = \frac{\mu^2 (n^2 + 2)^2 \epsilon_0}{3kT (\epsilon_0 - n^2)(2\epsilon_0 + n^2)} \quad (5.1)$$

gde je μ električni dipolni moment molekula u vakuumu, k je Boltzmannova konstanta a T apsolutna temperatura. Pokazano je i da se ova vrednost veoma dobro slaze sa strukturnim radijusom molekula (sa korelacijom $a_r^3 = (0.97 \pm 0.05) r_{str}^3$) datog formulom:

$$r_{\text{str}}^3 = \frac{3}{4\pi} \frac{M}{\rho N_A} \quad (5.2)$$

gde su M - molarna masa molekula, ρ - gustina supstance a N_A - Avagadrov broj.

Teorija Gorodjiskog i Bakšieva [27] za srednju stabilizacionu energiju molekula u dvokomponentnom rastvaračkom okruženju daje sledeći izraz

$$W_{A,F}^s = W_{A,F}^I \cdot m_{A,F}^I + W_{A,F}^{II} \cdot m_{A,F}^{II} \quad (5.3)$$

gde su sa $W_{A,F}^I$ i $W_{A,F}^{II}$ obeležene stabilizacione energije energetskih nivoa u rastvaračkom okruženju sačinjenog isključivo od nepolarnog (I) ili polarnog (II) rastvarača, a sa $m_{A,F}^I$ i $m_{A,F}^{II}$ statističke težine doprinosa pojedinih rastvarača u energiji stabilizacije u osnovnom (A) i pobuđenom (F) elektronском stanju. Relativno pomeranje apsorpcionog i fluorescentnog spektra u dvokomponentnoj smeši teorija daje sledećom vezom

$$\Delta \tilde{\nu}_{A,F}^{\text{rel}} = \frac{\tilde{\nu}_{A,F}^I - \tilde{\nu}_{A,F}^{II}}{\tilde{\nu}_{A,F}^I - \tilde{\nu}_{A,F}^{II}} = \frac{x_{II}}{x_I e^{-b_{A,F}} + x_{II}} = m_{A,F}^{II} \quad (5.4)$$

gde su sa x_I i x_{II} obeleženi molarni udeli nepolarnog i polarnog rastvarača u smesi u kojoj je talasni broj apsorpcionog ili fluorescentnog maksimima dat sa $\tilde{\nu}_{A,F}$. Uticaj dipolne interakcije u određenom stanju molekula odreduje faktor b koji ova teorija daje u obliku

$$b_{A,F} = \frac{\rho_{o,e}^2}{a^3} (C_{II} - C_I) + \ell \frac{p_{rI}^2}{a_r^3} C_I - \ell \frac{p_{rII}^2}{a_r^3} C_{II} \quad (5.5)$$

gde je

$$C_{I,II} = \frac{1}{\beta kT} \frac{\epsilon_{I,II} - 1}{\epsilon_{I,II} + 2} \quad (5.6)$$

p_{rI} i p_{rII} predstavljaju električne dipolne momente nepolarnog i polarnog rastvarača, ϵ_I i ϵ_{II} dielektrične konstante nepolarnog i polarnog rastvarača, a_r je Onsagerov radijus rastvarača. U jednačini je uveden i empirijski parametar ℓ , koji ima vrednost oko jedinice. Linearizacijom jednačine (5.5) za apsorpcione spektre se dobije izraz

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_A^{re1}} - 1\right) = \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + \ell \frac{p_{rII}^2}{a_r^3} C_{II} - \ell \frac{p_{rI}^2}{a_r^3} C_I + \frac{p_0^2}{a^3} (C_{II} - C_I) \quad (5.7)$$

Ukoliko se nacrtava grafička zavisnost

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_A^{re1}} - 1\right) \text{ u funkciji } \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + \ell \frac{p_{rII}^2}{a_r^3} C_{II} - \ell \frac{p_{rI}^2}{a_r^3} C_I$$

kao sloboni član jednačine prave tj. odsečak na y-osi se dobija izraz $p_0^2 (C_{II} - C_I)/a^3$. Faktor ℓ se eksperimentalno određuje tako da linearnost funkcije bude najveća. Iz odsečka poznavajući Onsagerov radijus molekula rastvorka lako se izračunava dipolni moment molekula rastvorka u osnovnom elektronском stanju, ili ako se poznaje dipolni moment u osnovnom stanju metoda se može iskoristiti za određivanje Onsagerovog radijusa fluorescentnog molekula.

U praksi se kao binarni rastvor koristi smeša n-heptana i n-butanola. Oni imaju približno iste indeks prelamanja (1.387 i 1.390 respektivno [28]) a veliku razliku dielektričnih konstanti (1.922 i 17.750) kao i približno iste radijuse molekula (0.37 - 0.38 nm). Drugi, isto dosta često korišćeni binarni rastvarač je smeša benzola i metanola.

5.2. Električni dipolni moment u pobudenom elektronском stanju

Kao što je ranije rečeno, dipolni moment rastvorka prouzrokuje stabilizaciju (promenu ravnotežne) energije elektronskog stanja. To dovodi do promene i fluorescentnih osobina molekula u rastvaraču u odnosu na fluorescentne osobine slobodnog molekula. U spektroskopiji se dipolni moment molekula rastvorka meri na osnovu efekata koji on izaziva na molekulima koji se nalaze u rastvorima rastvarača različitih dielektričnih permeabilnosti ϵ i indeksa prelamanja n , primenivši u predhodnom poglavljju izložena teoretska saznanja o uticaju dipolnog momenta molekula rastvorka na promene apsorpcionih i fluorescentnih spektara molekula. Ovaj metod, za pronalaženje dipolnog momenta u prvom pobudenom singletnom (luminescentnom) elektronском stanju, nezavisno su predložili Lippert [18] i Mataga [19] na osnovu teorije

Ooshike [9] i dosta često se naziva metoda različitih rastvarača (different solvents theory).

U razmatranju uticaja rastvarača na položaj apsorpcionih i fluorescentnih spektara molekula u rastvoru koristi se drugi red perturbacionog računa kvantno-mehaničke teorije, za Onsagerov model interakcije i pri uslovu uspostavljene ravnoteže u pobudenom stanju ($\tau \gg \tau_R$) (poglavlje 3.1). Pomeranja položaja apsorpcionih i fluorescentnih spektara molekula (u talasnim brojevima) u rastvaračima u odnosu na položaj spektra slobodnog molekula (gasno stanje) pod uticajem dipolne interakcije daju jednačine (3.32) i (3.33). Za razliku i zbir talasnih brojeva položaja apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma se dobija

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = \frac{(\vec{p}_e - \vec{p}_o)^2}{hc} \left[\frac{f}{1-\alpha f} - \frac{f'}{1-\alpha f'} \right] + \tilde{\nu}_A^o - \tilde{\nu}_F^o \quad (5.8)$$

$$\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_F = \frac{p_e^2 - p_o^2}{hc} \left[\frac{1}{1-\alpha f} \left[\frac{f}{1-\alpha f} - \frac{f'}{1-\alpha f'} \right] + \frac{f' (2-\alpha f')}{(1-\alpha f')^2} \right] + \tilde{\nu}_A^o + \tilde{\nu}_F^o \quad (5.9)$$

Za elipsoidalno reakciono polje tensori f i f' se mogu izračunati na osnovu jednačina (3.15) i (3.16) a vrednost A_1 preko (3.17), (3.18) i (3.19). Ukoliko molekul stvara sferno reakciono polje koriste se za računanje funkcija f i f' jednačine (3.22) i (3.23). U opštem slučaju jednačine (5.8) i (5.9) možemo uprošćeno napisati u obliku

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = m_1 \cdot f \left(\epsilon, n, \frac{\alpha}{a^3} \right) + \text{const.} \quad (5.10)$$

$$\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_F = -m_2 \left[f \left(\epsilon, n, \frac{\alpha}{a^3} \right) + 2 \cdot g \left(n, \frac{\alpha}{a^3} \right) \right] + \text{const.} \quad (5.11)$$

gde su koeficijenti pravaca m_1 i m_2 definisani jednačinama (3.39) i (3.40). Uvedene su i veličine $f \left(\epsilon, n, \frac{\alpha}{a^3} \right)$ i $g \left(n, \frac{\alpha}{a^3} \right)$ definisane na sledeći način:

$$f \left(\epsilon, n, \frac{\alpha}{a^3} \right) = \frac{\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} F(\epsilon, A) - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} F(n^2, A)}{\left(1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\alpha}{a^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} F(\epsilon, A) \right) \left(1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\alpha}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} F(n^2, A) \right)^2} \quad (5.12)$$

$$g\left(n, \frac{\alpha}{a^3}\right) = \frac{\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \left(1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} F(n^2, A)\right)}{\left(1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\alpha}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} F(n^2, A)\right)^2} \quad (5.13)$$

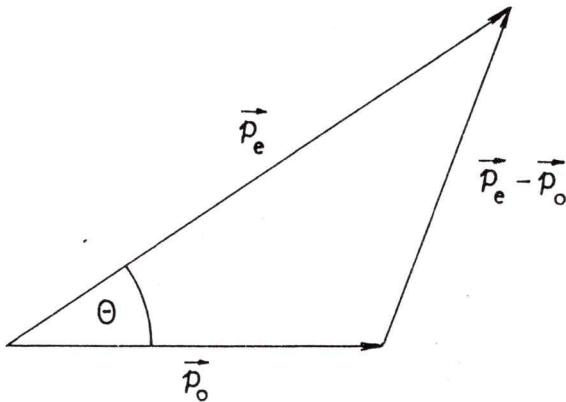
Na vrednosti $f\left(\epsilon, n, \frac{\alpha}{a^3}\right)$ i $g\left(n, \frac{\alpha}{a^3}\right)$ utiče vrednost faktora $1/4\pi\epsilon_0 \cdot \alpha/a^3$.

Pokazano je [20] da se funkcija rastvarača $f(\epsilon, n)$ mnogo više menja sa promenom ϵ , a uticaj indeksa prelamanja n je manji.

Ukoliko je polarizibilnost molekula izotropna, u mnogo slučajeva je zadovoljen uslov $1/4\pi\epsilon_0 \cdot \alpha/a^3 \approx 1/2$, pa se jednačine (5.12) i (5.13) za sferno reakciono polje ($F(\epsilon, A)=F(n^2, A)=1/3$) mogu napisati u jednostavnijem obliku [14, 21]

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (5.14)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \quad (5.15)$$



Slika 5.1. Prikaz moguće orijentacije dipolnih momenta u osnovnom i pobudnom stanju sa prelaznim momentom.

Ako je polarizibilnost rastvarača zanemarljiva tj. $\alpha=0$ dobija se za jednačinu (5.10) jednačina [22, 18, 19]

$$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F = m_1 \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) + \text{const.} \quad (5.16)$$

U opštem slučaju vektori dipolnih momenata u osnovnom i prvom pobudenom singletnom elektronском stanju nisu kolinearni već međusobno zaklapaju ugao θ (slika 5.1). Za ove slučajeve [23] na osnovu jednačine (3.39) i (3.40) i primenom kosinusne teoreme za opšti trougao dobija se:

$$p_e = (p_o^2 + m_2 \beta a^3)^{1/2} \quad (5.17)$$

$$\cos\theta = \frac{1}{2p_o p_e} \left[(p_e^2 + p_o^2) - \frac{m_1}{m_2} (p_e^2 - p_o^2) \right] \quad (5.18)$$

$$|\Delta p| = \left(\frac{m_1 \beta a^3}{2} \right)^{1/2} \quad (5.19)$$

U specijalnom slučaju kada su vektori dipolnih momenta u osnovnom i pobudenom stanju paralelni na osnovu (3.39) i (3.40) iste jednačine prelaze u

$$p_o = \frac{m_2 - m_1}{2} \left(\frac{\beta a^3}{m_1} \right)^{1/2} \quad (5.20)$$

$$p_e = \frac{m_2 + m_1}{2} \left(\frac{\beta a^3}{m_1} \right)^{1/2} \quad (5.21)$$

ili

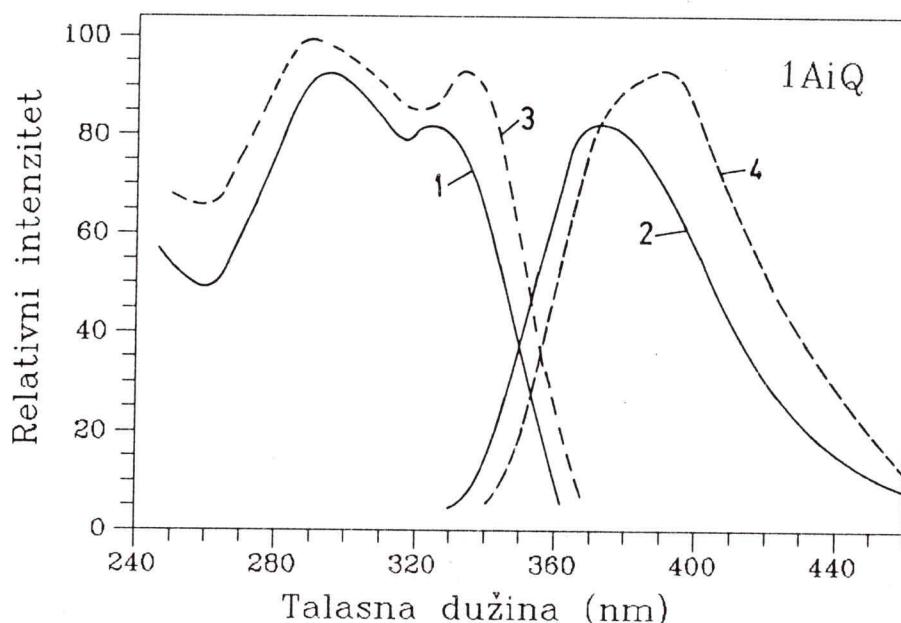
$$p_e = \frac{m_1 + m_2}{m_2 - m_1} p_o \quad (5.22)$$

5.3. Eksperimentalni rezultati

5.3.1. Rastvaračko okruženje

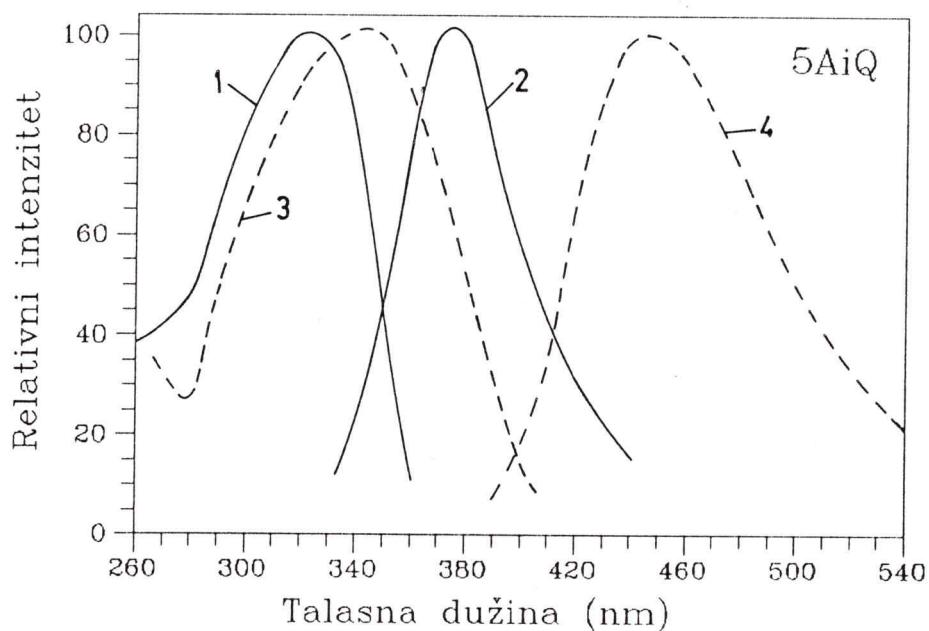
Za ispitivanje dipolnih osobina molekula 1AiQ, 5AiQ i kinina mereni su ekscitacioni i fluorescentni spektri supstanci na sobnoj temperaturi (293 K) u dvokomponentnoj smeši n-heptan - n-butanola. Pošto se celokupno razmatranje spektralnih osobina molekula u interakciji sa rastvaračem posmatra na osnovu položaja maksimuma spektralnih traka, ubuduće će se umesto apsorpcionih spektara koristiti ekscitacioni, snimljeni pod uslovima podudarnosti oblika i položaja ekscitacioni,

nih spektara sa apsorpcionim [56]. U prilog ovom stavu ide i mogućnost snimanja ekscitacionih spektara i na temperaturama nižim od sobne što je kod apsorpcionih spektara došta otežano. Slike 5.2., 5.3. i 5.4. prikazuju normirane i korigovane fluorescentne spektre kao i dugotalasne ekscitacione trake 1AiQ, 5AiQ i kinina, respektivno u čistom nepolarnom rastvaraču (n-heptan) i čistom polarnom rastvaraču (n-butanol) pri koncentraciji rastvorka od 10^{-3} mol/dm³. Spektri su bez izraženih vibracionih struktura i karakterišu ih dosta jasni maksimumi

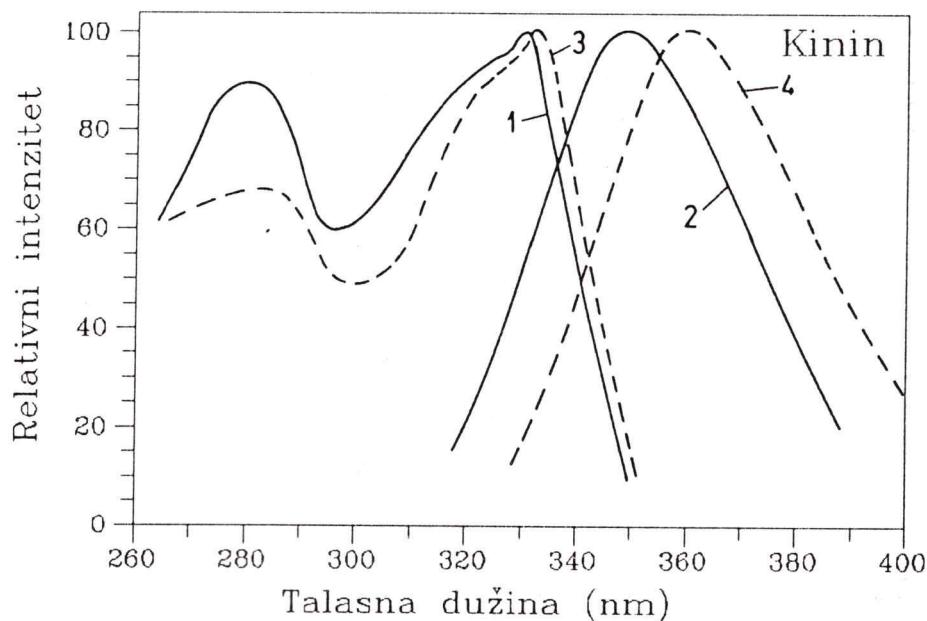


Slika 5.2. Ekscitacioni (1,3) i fluorescentni (2,4) spektri 1AiQ u n-heptanu (1,2) i n-butanolu (3,4) na sobnoj temperaturi i pri koncentraciji 10^{-3} mol/dm³.

mi. Položaji spektralnih traka se menjaju u polarnim rastvaračima ka većim talasnim dužinama u odnosu na nepolarne rastvarače što znači da se kod ispitivanih molekula električni dipolni momenti povećavaju u pobudenom stanju. Pomeranje fluorescentnih traka kod ove tri ispitivane supstance u polarnim prema nepolarnom rastvaraču je mnogo veće od pomeranja ekscitacionih traka u polarnim prema nepolarnom rastvaraču. Štoksово pomeranje fluorescentnih spektara kod 5AiQ je drastično. Glavni spektroskopski podaci o položajima maksimuma ekscitacionih i



Slika 5.3. Ekscitacioni (1,3) i fluorescentni (2,4) spektri 5AiQ u n-heptanu (1,2) i n-butanolu (3,4) na sobnoj temperaturi i pri koncentraciji 10^{-3} mol/dm³.



Slika 5.4. Ekscitacioni (1,3) i fluorescentni (2,4) spektri kinina u n-heptanu (1,2) i n-butanolu (3,4) na sobnoj temperaturi i pri koncentraciji 10^{-3} mol/dm³.

fluorescentnih traka se mogu videti u Tabeli V.I.

Ekscitacioni i fluorescentni spektri 1AiQ, 5AiQ i kinina su snimljeni u dvokomponentnim smešama n-heptan-n-butanol sa različitim odnosom polarnog i nepolarnog rastvarača. Talasni brojevi spektralnih pomeranja maksimuma ekscitacionih ($\tilde{\Delta\nu}_A$) i fluorescentnih ($\tilde{\Delta\nu}_F$) spektra u dvokomponentnim rastvaračima u odnosu na maksimume u nepolarnom rastvaraču (n-heptan) su sumirana u tabeli V.II za 1AiQ, u tabeli V.III za 5AiQ i u tabeli V.IV. za kinin. U tabelama sa φ je obeležen zaprminski udeo polarnog rastvarača (n-butanola) u dvokomponentnoj smeši rastvarača a x označava molarni udeo polarnog rastvarača u smeši.

Tabela V.I. Položaji ekscitacionih i fluorescentnih maksimuma molekula 1AiQ, 5AiQ i kinina u rastvaračima na sobnoj temperaturi i koncentraciji 10^{-3} mol/dm³.

Supstanci	Položaj maksimuma (10^5 m ⁻¹)					
	n-heptan		n-butanol		Spekt. pomeranje	
	Ekscit.	Fluor.	Ekscit.	Fluor.	Ekscit.	Fluor.
1AiQ	30.340	26.710	29.940	25.910	0.400	0.800
5AiQ	30.145	26.630	28.740	22.320	1.405	4.310
Kinin	30.350	28.625	30.075	27.780	0.275	0.845

Pomeranje ekscitacione trake kod 1AiQ u čistom polarnom rastvaraču od maksimuma u nepolarnom rastvaraču je 40000 m^{-1} a kod fluorescencije 80000 m^{-1} . Grafička zavisnost relativnog pomeranja ekscitacionih i fluorescentnih traka izraženih u talasnim brojevima u funkciju molarнog udela polarnog rastvarača (x) u dvokomponentnom rastvaraču je prikazano na slici 5.5. Kod 5AiQ je relativno pomeranje maksimuma spektralnih traka u polarnom rastvaraču u odnosu na nepolarni mnogo veći od 1AiQ i iznosi za apsorpciju 140500 m^{-1} i za fluorescenciju čak 431250 m^{-1} . Zavisnost relativnog pomeranja ekscitacionih i fluorescentnih maksimuma od x dvokomponentnog rastvarača kod 5AiQ je prikazana na slici 5.6. Kod kinina relativno pomeranje maksimuma spektralnih

traka u polarnom rastvaraču u odnosu na nepolarni iznosi za apsorpciju 27500 m^{-1} i za fluorescenciju 84300 m^{-1} . Zavisnost relativnog pomerenja ekscitacionih i fluorescentnih maksimuma od χ dvokomponentnog rastvarača kod kinina je prikazana na slici 5.15.

Na osnovu ovih spektralnih podataka moguće je izračunati niz parametara interakcije molekula u rastvaračkom okruženju u osnovnom i u pobudenom elektronskom stanju. Prvi od tih parametara je dielektrična konstanta okruženja. U teoretskom delu je već napomenuto da je lokalna dielektrična konstanta rastvaračkog okruženja $\langle\epsilon_1\rangle$ različita od globalne dielektrične konstante sredine $\langle\epsilon\rangle$. Globalna dielektrična konstanta dvokomponentne smeše u zavisnosti od molarnog udela polarnog rastvarača je uzeta iz podataka u radu [94], dok su lokalne dielektrične konstante u osnovnom i pobuđenom stanju računate jednačinom (3.42.). Vrednosti ovih veličina se nalaze u tabelma V.II, V.III i V.IV i grafički su prikazani na slikama 5.7, 5.8 i 5.16 za 1AiQ, 5AiQ i kinin, respektivno. Primetljiva su odstupanja između globalne i lokalne dielektrične konstante kod svih ispitivanih molekula koja su veoma izražena pri nižem molarnom udelu polarnog rastvarača. Ono što je još karakteristično za interakciju binarnog rastvarača sa molekulima 1AiQ, 5AiQ i kinina je povećana vrednost lokalne dielektrične konstante u pobudenom fluorescentnom elektronskom stanju od one u osnovnom stanju. Do ovog dolazi zbog povećane dipolne interakcije pobuđenog molekula sa polarnom komponentom rastvaračke smeše zbog povećanja električnog dipolnog momenta u pobuđenom (fluorescentnom) stanju. Takođe posledica povećanja dipolne interakcije je i povećanje stepena popune rastvaračke ljudske sa molekulima polarnog rastvarača u pobudenom stanju u odnosu na osnovno, što je i razlog povećanja lokalne dielektrične konstante u pobudenom elektronskom stanju (jednačina 3.36). Na slikama 5.9., 5.10. i 5.17. su prikazane zavisnosti stepeni popune rastvaračkih ljudski u binarnom rastvaraču od molarnog udela polarne komponente za 1AiQ, 5AiQ i kinin, respektivno, definisanih pomoću teorije Kawskog [93] opisane jednačinom (3.46) i teorije Mazurenka [91] sa jednačinom (3.45). Uočljiva je velika razlika između stepeni popune opisanih sa različitim modelima. Kod modela Kawskog u račun implementiran je uticaj polarnosti molekula rastvorka tako da

kod ovog modela interakcija između molekula rastvorka i polarnog molekula rastvarača se ostvaruje sa manjim stepenom popune rastvaračke ljeske.

Iz izračunatih vrednosti za stepen popune rastvaračke ljeske u smeši rastvarača moguće je proveriti ispravnost Mazurenkovog statističkog modela trokomponentnog rastvora [91]. U tom smislu se crta zavisnost $\ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}$ od $\ln \frac{x}{1 - x}$. Numerički podaci su dati u tabeli V.V. i V.VI a grafički su prikazani za 1AiQ (slika 5.11.), 5AiQ (slika 5.12.) i kinin (slika 5.18.) u osnovnom (Aps.) i pobudenom (F1.) elektronском stanju za stepene popune rastvaračke ljeske računate jednačinom (3.46) (indeks 1) i jednačinom (3.45) (indeks 2). Tačke na graficima označavaju računske vrednosti na osnovu eksperimentalno izmerenih podataka o položaju maksimuma spektralnih traka u dvokomponentnim rastvaračima a linije predstavljaju grafičku zavisnost veličina na slici povučene metodom najmanjih kvadrata. Na sve tri slike se mogu primetiti da sve eksperimentalne tačke izuzetno dobro leže po pravama što potvrduje linearnu zavisnost između veličina $\ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}$ i $\ln \frac{x}{1 - x}$ kod oba opisana modela. Ono što je još interesantno primetiti da su koeficijenti pravaca zavisnosti kod iste supstance isti i u osnovnom i u pobudenom elektronском stanju kod oba modela. Po navedenoj teoriji [91] koeficijent pravca prema jednačini (3.44) bi trebao biti 1 za oba načina računanja stepeni popune pomoću jednačina (3.46) i (3.45). Međutim koeficijent pravca ξ kod ispitivanih molekula se znatno razlikuje od jedinice i iznosi 0.6250 za 1AiQ, 0.7446 za 5AiQ i 0.4495 za kinin. Zato se u jednačinu prave uvodi empirijski parametar ξ

$$\ln \frac{\Theta_{A,F}}{1 - \Theta_{A,F}} = \xi \cdot \ln \frac{x}{1 - x} + \chi \quad (5.23)$$

koji menja koeficijent pravca na teoretsku vrednost i povlači i promenu jednačine (3.45) koja za posmatrane molekule sada glasi

$$\frac{\Theta_{A,F}}{1 - \Theta_{A,F}} = \left(\frac{x}{1 - x} \right)^\xi \cdot e^\chi \quad (5.24)$$

Ovakva uvedena jednačina za rezultat daje linearnu zavisnost $\ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}$ od $\xi \cdot \ln \frac{x}{1 - x}$ sa koeficijentom pravca 1. Treba videti da ovako uvedena zavisnost ne menja bitno slobodni član (odnosno odsečak na ordinatnoj

osi) u jednačini prave (5.22) tako da ne dovodi do znatnije promene veličina koja od χ zavise. Neke posledice ovog empirijskog parametara će se diskutovati malo kasnije. Vrednosti korigovanog faktora $\xi \cdot \ln \frac{x}{1-x}$ se nalaze u tabeli V.V. i V.VI. Na osnovu ovih vrednosti su nacrtane zavisnosti $\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ od $\xi \cdot \ln \frac{x}{1-x}$ koje su date u osnovnom (Aps.) i pobudenom (Fl.) elektronском stanju za stepene popune rastvaračke ljske računate jednačinom (3.46) (indeks 1) i jednačinom (3.45) (indeks 2) za 1AiQ (slika 5.13.), 5AiQ (slika 5.14.) i kinin (slika 5.19).

U tabeli V.VII su prikazane vrednosti za χ u osnovnom stanju, izračunate na osnovu pomeranja ekscitacionog maksimuma u dvokomponentnom rastvaraču, i pobudenom stanju na bazi pomeranja fluorescentnog maksimuma korišćenjem stepena popune rastvaračke ljske Θ definisanim jednačinama (3.46) i (3.45) za sve tri supstance. Vidi se da je χ veće u pobuđenom stanju nego u osnovnom kod svih supstanci sa obe metode računanja Θ . Međutim ako se uporede vrednosti χ kod molekula u istom elektronском stanju uočljivo je izuzetno veliko odstupanje između vrednosti računatih pomoću različitih modela. Na osnovu χ i pomoću formule (3.50) izračunate su vrednosti srednjih energija interakcije molekula rastvorka sa molekulom rastvarača $-\Delta W_{A,F}^S$ izraženih u jedinicama talasnog broja. Pošto je energija interakcije upravo proporcionalna sa χ za njega važi ista konstatacija u razlici njene vrednosti između različitih definicija Θ kao i za χ . Ako se posmatra razlika između energije interakcije molekula u osnovnom i u pobuđenom elektronском stanju

$$-\delta W^S = -\Delta W_F^S + \Delta W_A^S \quad (5.25)$$

postoji izuzetno dobro slaganje između vrednosti koje su dobijene na osnovu različitih definicija stepena popune rastvaračke ljske polarnim rastvaračem (3.46) i (3.45). Isto tako se dobro slažu vrednosti broja molekula u rastvaračkoj ljsuci N_s koja za 1AiQ iznosi 10 molekula rastvarača u rastvaračkoj ljsuci, 25.4 molekula rastvarača kod 5AiQ, i negde 2.4 molekula rastvarača u slučaju molekula kinina. Ova poslednje upoređivanje već nekako predskazuje povećane dipolne osobine 5AiQ u odnosu na 1AiQ što će se i pokazati u dalnjem tekstu.

Prikazani rezultati amino-izohinolina su dosta različiti od rezultata prikazanih u radu 19 za iste supstance.

*Tabela V.II. Pomeranja eksitacionih i fluorescentnih maksimuma kod 1AiQ, promena stepeni popune rastvaračke ljeske, globalne i lokalne dielektrične konstante u dvokomponentnom rastvaraču (*n-heptan-n-butanol*) na sobnoj temperaturi.*

1AiQ	φ (%)	x	$\Delta\tilde{\nu}_{A, F}$ (m^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}_{A, F}^{re1}, \Theta$ (3.45)	Θ (3.46)	$\langle \epsilon \rangle$	$\langle \epsilon_1 \rangle$
E K S C I T A C I J A	0	0.0000	0	0.00	0.0	1.918	1.921
	0.4	0.0064	12600	31.50	8.4	1.945	3.245
	2	0.0316	23700	59.25	22.4	1.970	5.467
	4	0.0624	26200	65.50	27.4	2.008	6.254
	6	0.0925	27900	69.75	31.4	2.063	6.892
	8	0.1220	28900	72.25	34.1	2.128	7.315
	10	0.1500	30500	76.25	38.9	2.198	8.083
	20	0.2895	33700	84.25	51.5	2.698	10.07
	40	0.5133	35800	89.50	62.9	5.170	11.87
	60	0.7073	37900	94.75	78.2	8.980	14.30
	80	0.8646	38900	97.25	87.5	13.55	15.78
	100	1.0000	40000	100.00	100.0	17.75	17.75
F L U O R E S C E N C I J A	0	0.0000	0	0.00	0.0	1.918	1.921
	0.4	0.0064	15000	18.75	4.4	1.945	2.614
	2	0.0316	47500	59.38	22.5	1.970	5.481
	4	0.0624	57500	71.88	33.7	2.008	7.249
	6	0.0925	62500	78.13	41.5	2.063	8.488
	8	0.1220	65000	81.25	46.3	2.128	9.241
	10	0.1500	66250	82.81	48.9	2.198	9.660
	20	0.2895	70000	87.50	58.2	2.698	11.13
	40	0.5133	73000	91.25	67.4	5.170	12.60
	60	0.7073	76250	95.31	80.1	8.980	14.61
	80	0.8646	78500	98.13	91.2	13.55	16.36
	100	1.0000	80000	100.00	100.0	17.75	17.75

Tabela V.III. Pomeranja ekscitacionih i fluorescentnih maksimuma kod 5AiQ, promena stepeni popune rastvaračke i juske, globalne i lokalne dielektrične konstante u dvokomponentnim rastvaračima (n-heptan-n-butanol) na sobnoj temperaturi.

5AiQ	φ (%)	x	$\tilde{\Delta\nu}_{A, F}$ (m ⁻¹)	$\tilde{\Delta\nu}_{A, F}^{re1}, \Theta$ (3.45)	Θ (3.46)	$\langle\epsilon\rangle$	$\langle\epsilon_1\rangle$
E K S C I T A C I J A	0	0.0000	0	0.00	0.0	1.918	1.921
	0.4	0.0064	28400	20.21	4.8	1.945	2.679
	2	0.0316	58400	41.57	12.4	1.970	3.880
	4	0.0624	82100	58.43	21.8	2.008	5.375
	6	0.0925	104100	74.09	36.2	2.063	7.654
	8	0.1220	108900	77.51	40.6	2.128	8.351
	10	0.1500	112100	79.79	43.9	2.198	8.875
	20	0.2895	121600	86.55	56.1	2.698	10.80
	40	0.5133	129500	92.17	70.0	5.170	13.01
	60	0.7073	134200	95.52	80.9	8.980	14.72
	80	0.8646	137400	97.79	89.8	13.55	16.14
	100	1.0000	140500	100.00	100.0	17.75	17.75
F L U O R E S C E N C I J A	0	0.0000	0	0.00	0.0	1.918	1.921
	0.4	0.0064	135000	31.30	8.3	1.945	3.234
	2	0.0316	292500	67.83	29.5	1.970	6.591
	4	0.0624	327750	76.00	38.6	2.008	8.031
	6	0.0925	345000	80.00	44.3	2.063	8.927
	8	0.1220	356250	82.61	48.5	2.128	9.603
	10	0.1500	367500	85.22	53.4	2.198	10.37
	20	0.2895	390000	90.43	65.2	2.698	12.25
	40	0.5133	405000	93.91	75.4	5.170	13.85
	60	0.7073	420000	97.39	88.1	8.980	15.87
	80	0.8646	427500	99.13	95.8	13.55	17.08
	100	1.0000	431250	100.00	100.0	17.75	17.75

Tabela V.IV. Pomeranja eksitacionih i fluorescentnih maksimuma kod kinina, promena stepeni popune rastvaračke ljeuske, globalne i lokalne dielektrične konstante u dvokomponentnom rastvaraču (*n-heptan-n-butanol*) na sobnoj temperaturi.

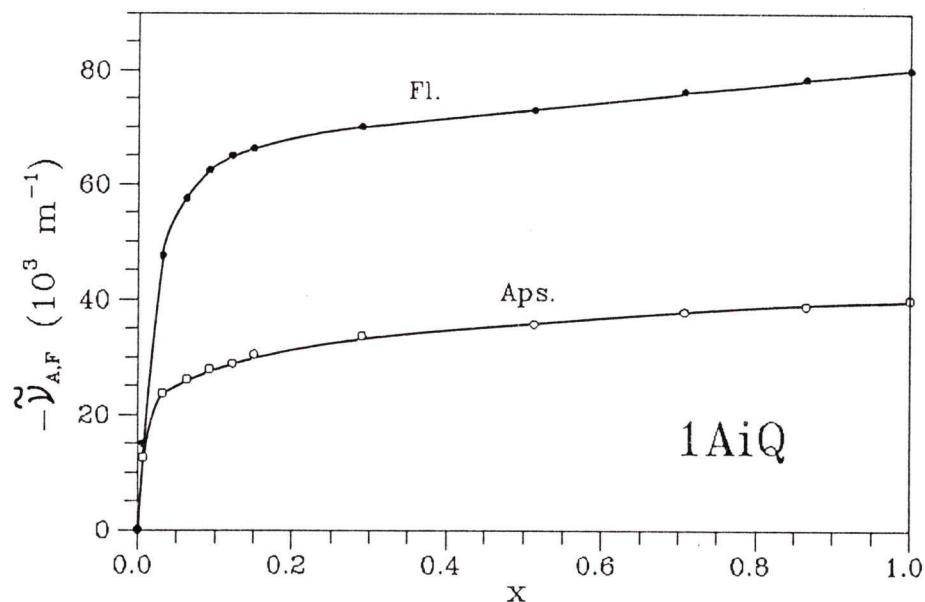
Kinin	φ (%)	x	$\tilde{\Delta\nu}_{A,F}$ (m^{-1})	$\tilde{\Delta\nu}_{A,F}^{rel}, \Theta$ (3.45)	Θ (3.46)	$\langle\epsilon\rangle$	$\langle\epsilon_1\rangle$
E K S C I T A C I J A	0	0.0000	0	0.0	0.0	1.918	1.921
	0.4	0.0064	4700	17.1	3.9	1.945	2.638
	2	0.0316	7700	28.0	7.2	1.970	3.242
	4	0.0624	9800	35.6	9.9	2.008	3.773
	6	0.0925	11500	41.8	12.5	2.063	4.289
	8	0.1220	13300	48.4	15.7	2.128	4.940
	10	0.1500	14000	50.9	17.1	2.198	5.235
	20	0.2895	16000	58.2	21.7	2.698	9.233
	40	0.5133	18200	66.2	28.0	5.170	10.69
	60	0.7073	20600	74.9	37.2	8.980	12.02
	80	0.8646	22900	83.3	49.7	13.55	13.63
	100	1.0000	27500	100.0	100.0	17.75	17.75
F L U O R E S C E N C I J A	0	0.0000	0	0.0	0.0	1.918	1.918
	0.4	0.0064	33800	40.1	11.7	1.945	3.782
	2	0.0316	49900	59.2	22.4	1.970	5.457
	4	0.0624	54600	64.8	26.8	2.008	6.155
	6	0.0925	59400	70.5	32.2	2.063	7.011
	8	0.1220	59900	71.1	32.8	2.128	7.113
	10	0.1500	63200	75.0	37.3	2.198	7.822
	20	0.2895	68300	81.0	45.9	2.698	9.184
	40	0.5133	72700	86.2	55.5	5.170	10.70
	60	0.7073	76500	90.7	66.1	8.980	12.38
	80	0.8646	79100	93.8	75.1	13.55	13.81
	100	1.0000	84300	100.0	100.0	17.75	17.75

Tabela V.V. Vrednosti $\ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}$ za različit molarni udeo polarnog rastvarača kod $1AiQ$ i $5AiQ$ u osnovnom (Aps.) i pobudnom (Fluor.) elektronskom stanju za stepene popune rastvaračke ljeske računate formulama (3.46) i (3.45).

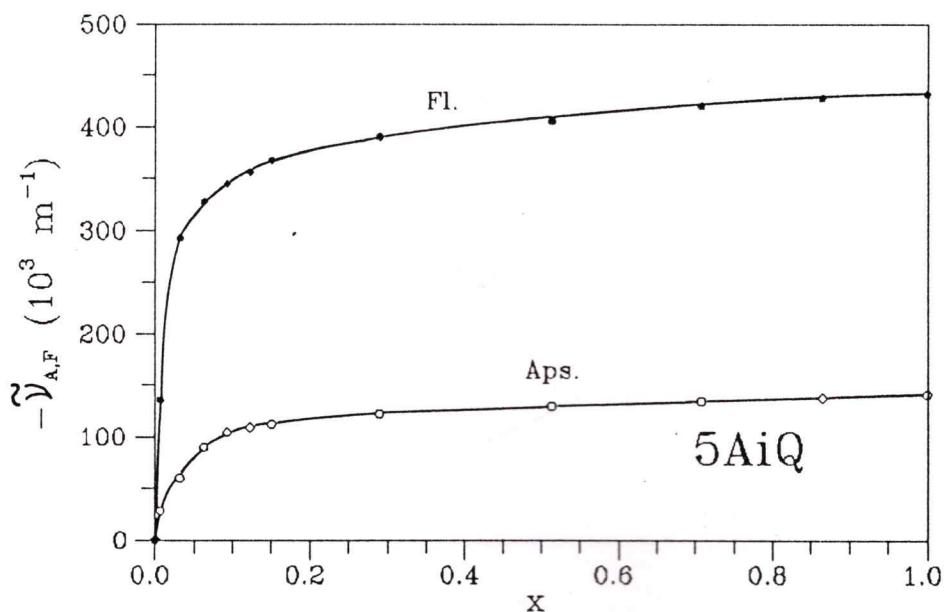
Sup	φ (%)	x	$\ln \frac{x}{1-x}$	$\xi \ln \frac{x}{1-x}$	$\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ (3.46)		$\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ (3.45)	
					Aps.	Fluor.	Aps.	Fluor.
1	0.4	0.0064	-5.045	-3.153	-2.394	-2.083	-0.777	-0.466
	2	0.0316	-3.423	-2.139	-1.243	-1.238	0.374	0.380
	4	0.0624	-2.710	-1.694	-0.976	-0.679	0.641	0.938
	6	0.0925	-2.283	-1.427	-0.781	-0.344	0.835	1.273
	A	0.1220	-1.974	-1.234	-0.660	-0.151	0.957	1.466
	i	0.1500	-1.735	-1.084	-0.451	-0.045	1.166	1.572
	Q	0.2895	-0.898	-0.561	0.060	0.329	1.677	1.946
	40	0.5133	0.053	0.033	0.526	0.727	2.143	2.345
	60	0.7073	0.882	0.552	1.275	1.386	2.893	3.012
	80	0.8646	1.854	1.159	1.947	2.339	3.566	3.958
5	0.4	0.0064	-5.045	-3.757	-2.990	-2.403	-1.373	-0.786
	2	0.0316	-3.423	-2.549	-1.958	-0.871	-0.341	0.746
	4	0.0624	-2.710	-2.018	-1.276	-0.464	0.341	1.153
	6	0.0925	-2.283	-1.700	-0.563	-0.231	1.054	1.386
	A	0.1220	-1.974	-1.470	-0.380	-0.059	1.237	1.558
	i	0.1500	-1.735	-1.292	-0.244	0.135	1.373	1.752
	Q	0.2895	-0.898	-0.669	0.244	0.629	1.862	2.246
	40	0.5133	0.053	0.040	0.848	1.119	2.466	2.736
	60	0.7073	0.882	0.657	1.441	2.001	3.059	3.620
	80	0.8646	1.854	1.381	2.173	3.115	3.791	4.736

Tabela V.VI. Vrednosti $\ln \frac{\Theta}{1 - \Theta}$ za različit molarni udeo polarnog rastvarača kod kinina u osnovnom (Aps.) i pobudenom (Fluor.) elektronском stanju za stepene popune rastvaračke ljudske računate formulama (3.46) i (3.45).

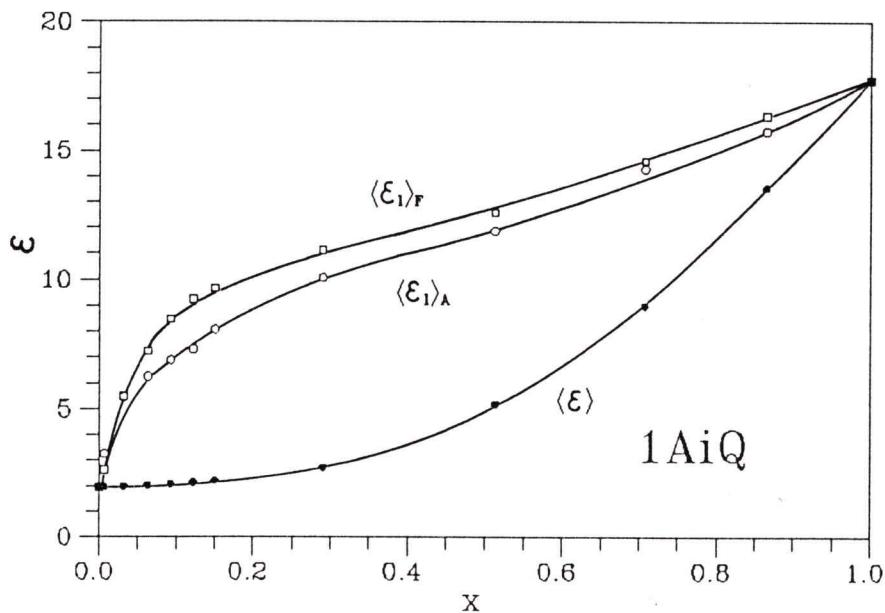
Sup	φ (%)	x	$\ln \frac{x}{1-x}$	$\xi \ln \frac{x}{1-x}$	$\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ (3.46)		$\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ (3.45)	
					Aps.	Fluor.	Aps.	Fluor.
K i n i n	0.4	0.0064	-5.045	-2.268	-2.191	-1.017	-0.579	0.598
	2	0.0316	-3.423	-1.538	-1.559	-0.244	0.056	1.372
	4	0.0624	-2.710	-1.218	-1.206	-0.007	0.409	1.609
	6	0.0925	-2.283	-1.026	-0.946	0.253	0.670	1.869
	8	0.1220	-1.974	-0.887	-0.681	0.282	0.935	1.898
	10	0.1500	-1.735	-0.780	-0.579	0.481	1.036	2.097
	20	0.2895	-0.898	-0.404	-0.286	0.835	1.330	2.451
	40	0.5133	0.053	0.024	0.055	1.219	1.671	2.835
	60	0.7073	0.882	0.397	0.477	1.667	2.094	3.283
	80	0.8646	1.854	0.833	0.989	2.105	2.605	3.722



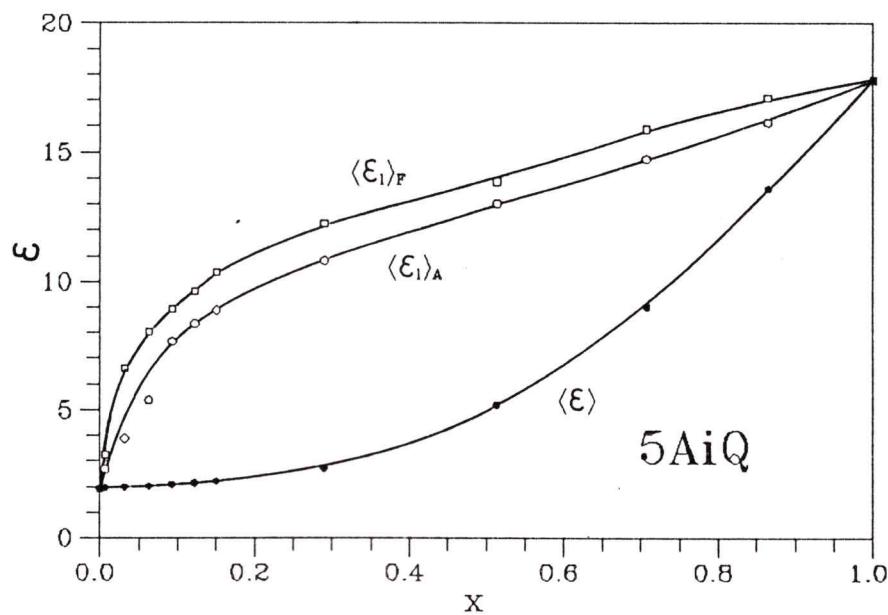
Slika 5.5. Relativno pomeranje maksimuma ekscitacionih (Aps) i fluorescentnih spektara kod 1AiQ u zavisnosti od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču (*n*-heptan-*n*-butanol) na sobnoj temperaturi.



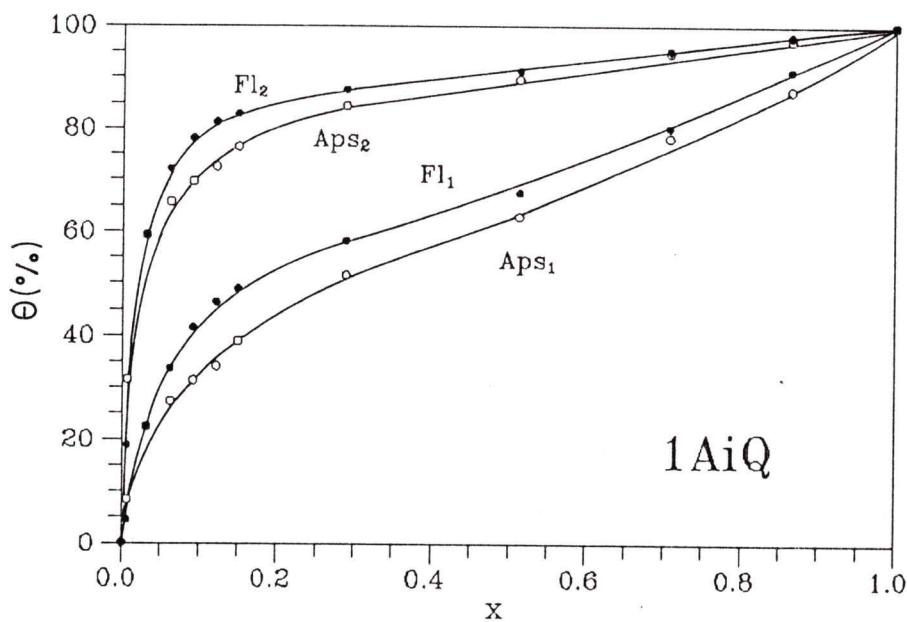
Slika 5.6. Relativno pomeranje maksimuma ekscitacionih (Aps) i fluorescentnih spektara kod 5AiQ u zavisnosti od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču (*n*-heptan-*n*-butanol) na sobnoj temperaturi.



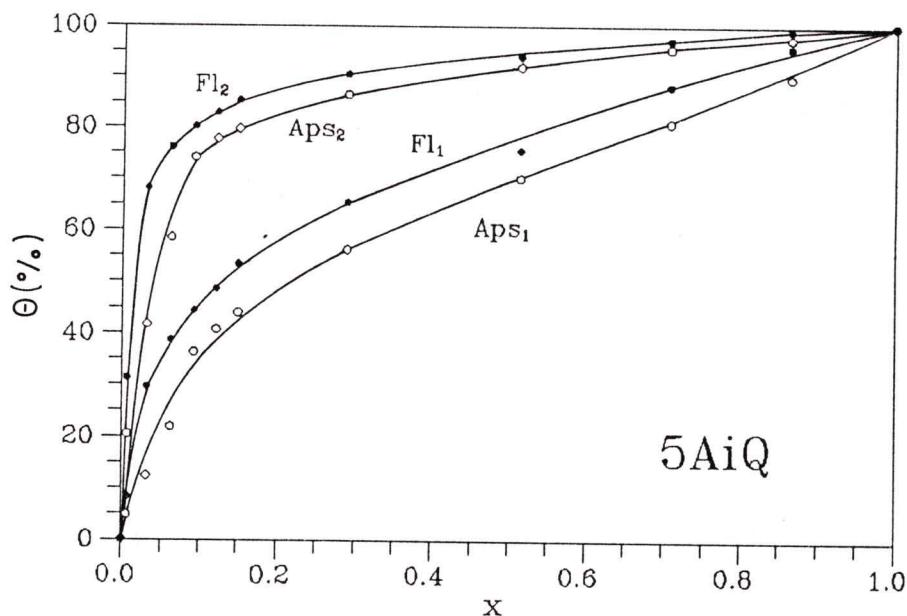
Slika 5.7. Zavisnost $\langle \epsilon \rangle$, $\langle \epsilon_1 \rangle_A$ i $\langle \epsilon_1 \rangle_F$ kod 1AiQ od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču (n-heptan-n-butanol) na sobnoj temperaturi.



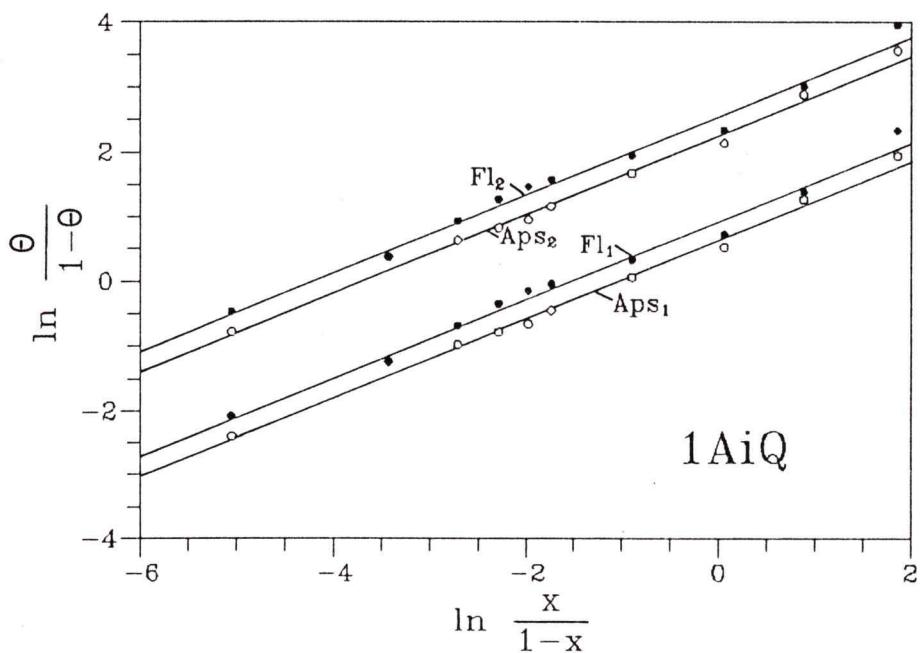
Slika 5.8. Zavisnost $\langle \epsilon \rangle$, $\langle \epsilon_1 \rangle_A$ i $\langle \epsilon_1 \rangle_F$ kod 5AiQ od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču (n-heptan-n-butanol) na sobnoj temperaturi.



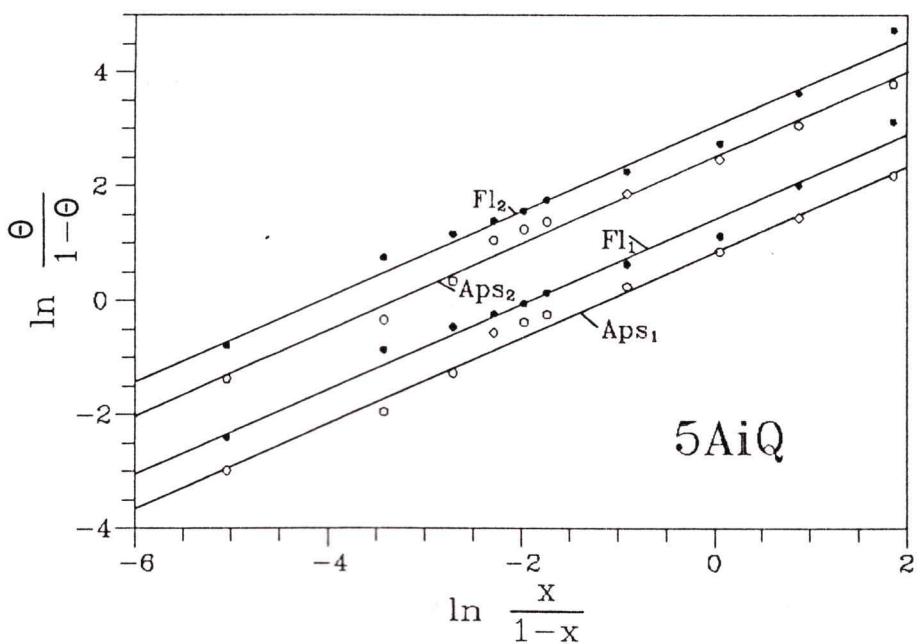
Slika 5.9. Zavisnost stepena popune rastvaračke ljudske u osnovnom ($Aps.$) i pobudenom ($Fl.$) elektronском stanju računate formulom (3.46) za indeks 1 i (3.45) indeks 2 kod 1AiQ od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču (*n-heptan-n-butanol*) na sobnoj temperaturi.



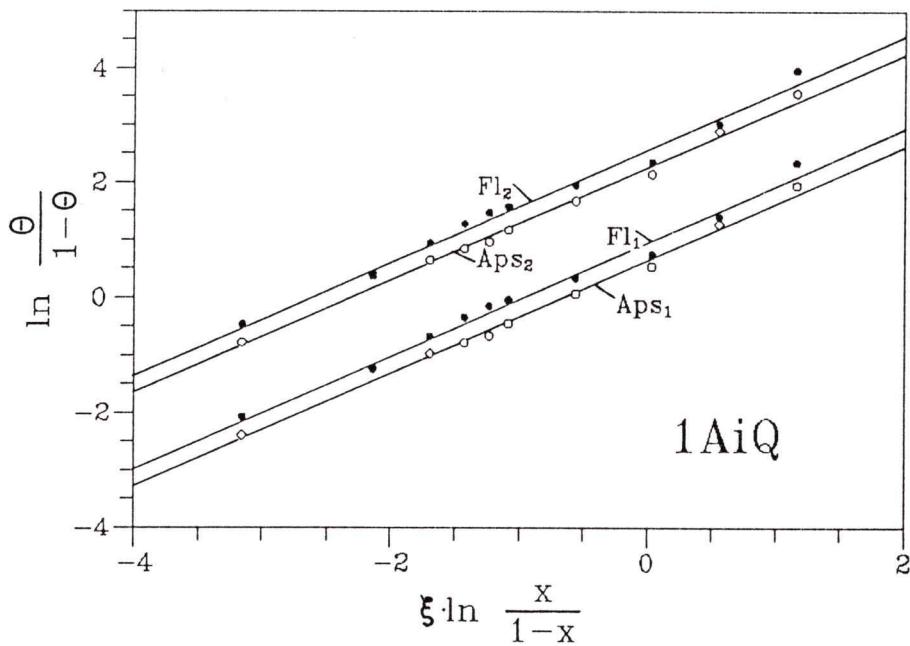
Slika 5.10. Zavisnost stepena popune rastvaračke ljudske u osnovnom ($Aps.$) i pobudenom ($Fl.$) elektronском stanju računate formulom (3.46) za indeks 1 i (3.45) indeks 2 kod 5AiQ od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču (*n-heptan-n-butanol*) na sobnoj temperaturi.



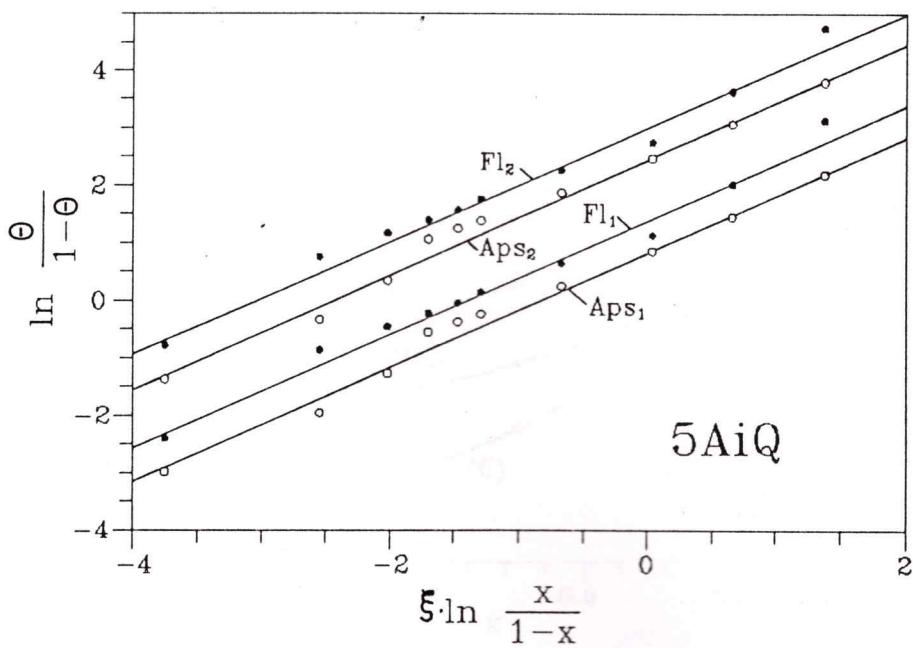
Slika 5.11. Zavisnost $\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ od $\ln \frac{x}{1-x}$ kod 1AiQ u osnovnom (Aps.) i pobudjenom (Fl.) elektronском stanju za Θ računato formulama (3.46) (indeks 1) i (3.45) (indeks 2).



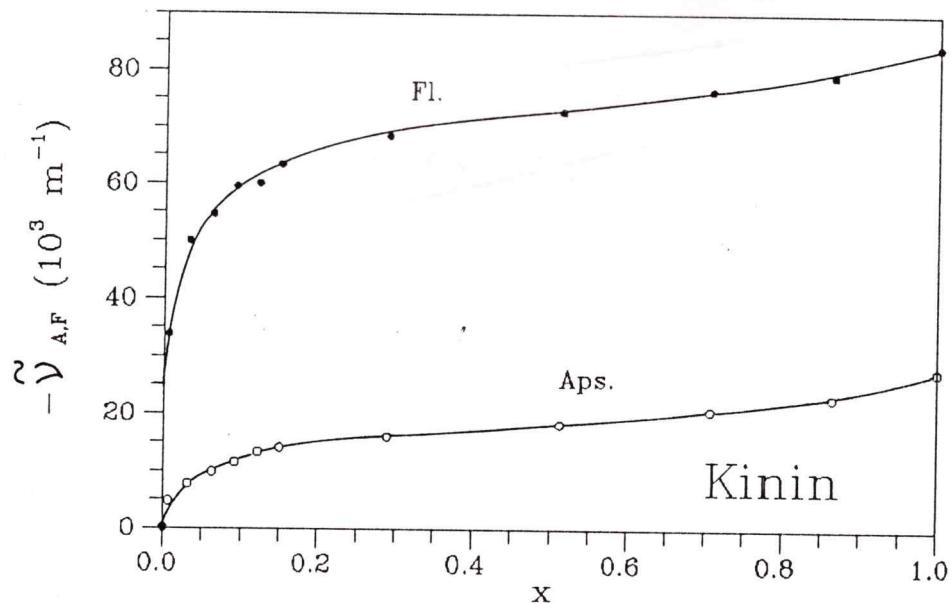
Slika 5.12. Zavisnost $\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ od $\ln \frac{x}{1-x}$ kod 5AiQ u osnovnom (Aps.) i pobudjenom (Fl.) elektronском stanju za Θ računato formulama (3.46) (indeks 1) i (3.45) (indeks 2).



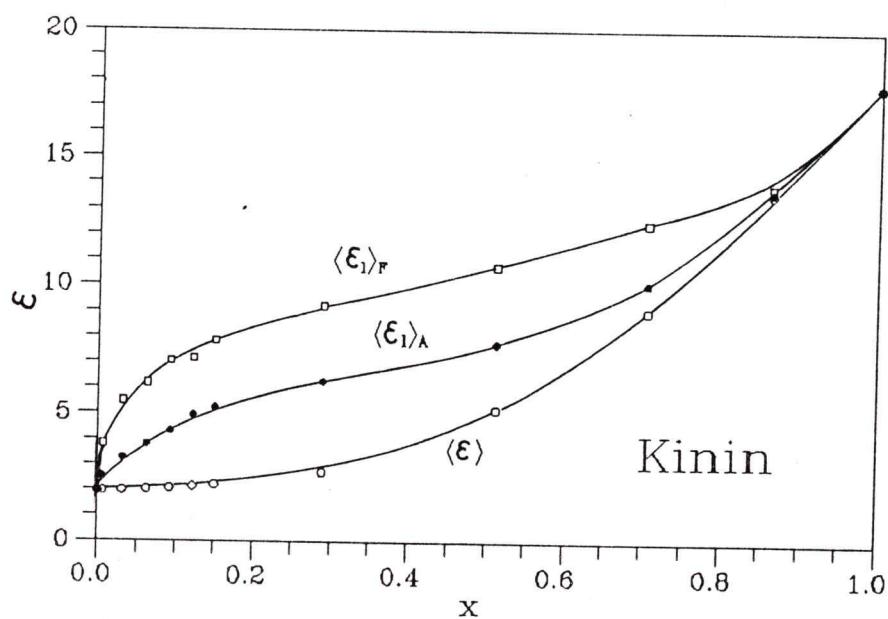
Slika 5.13. Zavisnost $\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ od $\xi \cdot \ln \frac{x}{1-x}$ kod 1AiQ u osnovnom (Aps.) i pobudenom (Fl.) elektronskom stanju za Θ računato formulama (3.46) (indeks 1) i (3.45) (indeks 2).



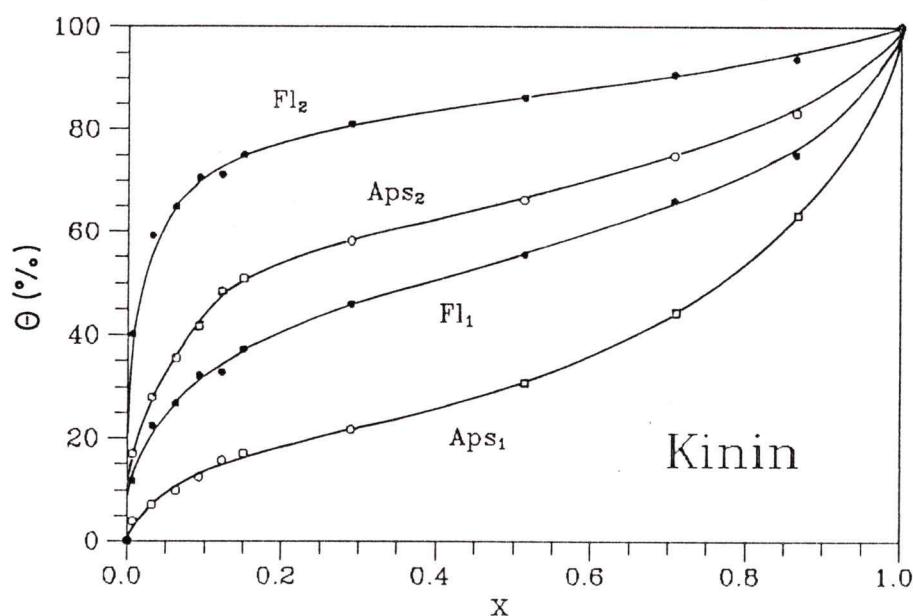
Slika 5.14. Zavisnost $\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ od $\xi \cdot \ln \frac{x}{1-x}$ kod 5AiQ u osnovnom (Aps.) i pobudenom (Fl.) elektronskom stanju za Θ računato formulama (3.46) (indeks 1) i (3.45) (indeks 2).



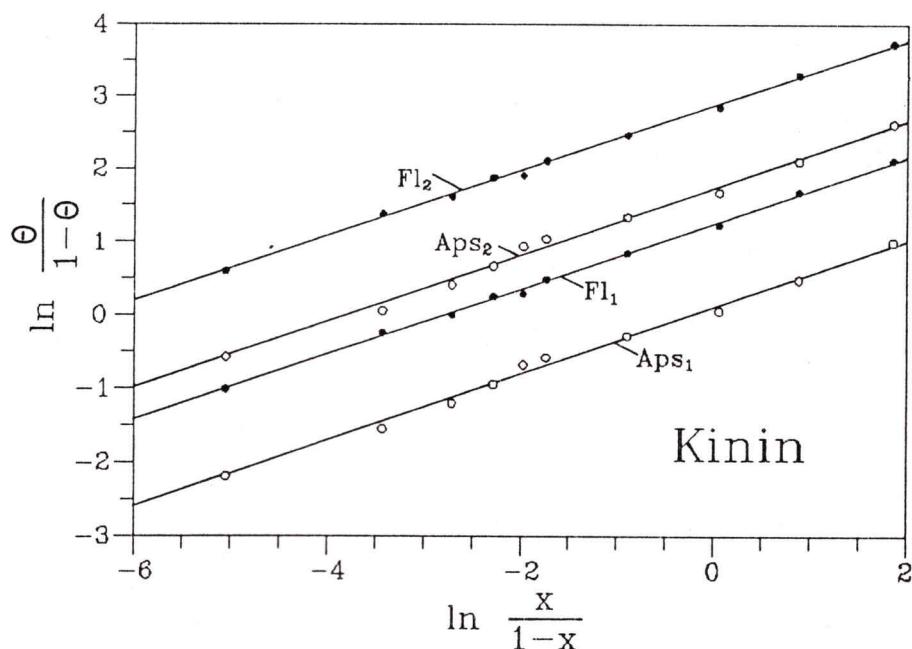
Slika 5.15. Relativno pomeranje maksimuma ekscitacionih (Aps) i fluorescentnih spektara kod kinina u zavisnosti od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču (*n*-heptan-*n*-butanol) na sobnoj temperaturi.



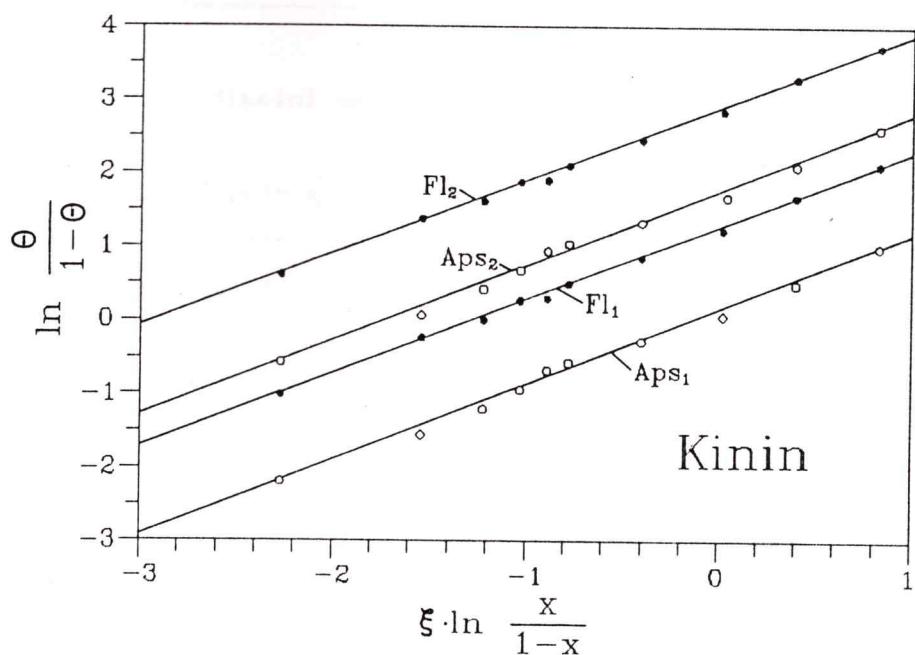
Slika 5.16. Zavisnost $\langle \epsilon \rangle$, $\langle \epsilon_1 \rangle_A$ i $\langle \epsilon_1 \rangle_F$ kod kinina od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču (*n*-heptan-*n*-butanol) na sobnoj temperaturi.



Slika 5.17. Zavisnost stepena popune rastvaračke ljudske u osnovnom (Aps.) i pobudenom (Fl.) elektronskom stanju računate formulom (3.46) za indeks 1 i (3.45) indeks 2 kod kinina od molarnog udela polarnog rastvarača (*n*-heptan-*n*-butanol) u dvokomponentnom rastvaraču na sobnoj temperaturi.



Slika 5.18. Zavisnost $\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ od $\ln \frac{x}{1-x}$ kod kinina u osnovnom (Aps.) i pobudenom (Fl.) elektronskom stanju za Θ računato formulama (3.46) (indeks 1) i (3.45) (indeks 2).



Slika 5.19. Zavisnost $\ln \frac{\Theta}{1-\Theta}$ od $\xi \cdot \ln \frac{x}{1-x}$ kod kinina u osnovnom (Aps.) i pobudenom (Fl.) elektronskom stanju za Θ računato formulama (3.46) (indeks 1) i (3.45) (indeks 2).

Tabela V.VII. Vrednosti χ , $-\Delta W_{A,F}^S$ i N_s u osnovnom (Aps.) i pobudenom (Fl.) elektronskom stanju kod 1AiQ, 5AiQ i kinina na sobnoj temperaturi u smeši n-heptan-n-butanol za stepen popune računate jednačinama (3.46) i (3.45).

S u p s t	S p e k t	Θ iz (3.46)				Θ iz (3.45)				ξ
		χ	$-\Delta W_{A,E}^S$ hc (m^{-1})	$-\Delta W_F^S$ hc (m^{-1})	N_s	χ	$-\Delta W_{A,F}^S$ hc (m^{-1})	$-\Delta W_F^S$ hc (m^{-1})	N_s	
1AiQ	Aps	0.6647	13530		5997	10.00	2.282	46450		0.6250
	Fl.	0.9594	19520				2.577	52450	6003	
5AiQ	Aps	0.8739	17780		11260	25.38	2.492	50700		0.7446
	Fl.	1.4274	29050				3.046	61980	11280	
Kin-in	Aps	0.1102	2240		23080	2.42	1.726	35130		0.4495
	Fl.	1.2441	25320				2.860	58210	23080	

5.3.2. Električni dipolni moment u osnovnom elektronском stanju

Određivanje dipolnog momenta u osnovnom elektronском stanju kod 1AiQ, 5AiQ [96] i kinina se vrši na osnovu eksperimentalnih rezultata koji su prikazani u predhodnom odeljku. Koristi se linearizovan oblik zavisnosti relativnog pomaka apsorpcionog spektra molekula od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnoj smeši opisana jednačinom (5.7).

Onsagerov radijus a je određen kao poluprečnik najmanjeg opisanog kruga oko molekula čije se distance između molekula uzete iz referen-
ce [28]. Ova vrednost je upoređena i sa vrednostima Onsagerovog radijusa molekula veoma sličnih geometrijskih grada kao 1AiQ i 5AiQ (α - i β -naftolamin [95] i 8-aminohinolin [19]) i sve te vrednosti su oko 0.4 nm. Pošto su molekuli 1AiQ i 5AiQ geometrijski skoro identični, navedena vrednost Onsagerovog radijusa će se koristiti za izračunava-
nje električnih parametara ovih molekula. Molekul kinina je spektros-
kopski jako sličan hinolinu. Za računanje Onsagerovog radijusa kinina
uzeta je u obzir samo geometrija molekula hinolina sa karboksilnom
grupom na položaju 6 u prstenu. Tako se za Onsagerov radijus kinina
dobije 0.56 nm. Ostale korištene vrednosti u računu su $\langle p_I \rangle = 0.085$ D,
 $\langle p_{II} \rangle = 1.65$ D [57] ($1\text{D} = 3.33576 \cdot 10^{-30}$ Cm), oba rastvarača imaju
skoro isti Onsagerov radijus u iznosu $a_r = 0.38$ nm i empirijski para-
metar je uzet $\ell = 1$. Na ordinatnu osu se nanosi $\ln\left(\frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_A^{\text{rel}}} - 1\right)$ a na
abscisu $\ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + \ell \frac{\langle p_{II} \rangle^2}{a_r^3} C_{II} - \ell \frac{\langle p_I \rangle^2}{a_r^3} C_I$. Numeričke vrednosti
dobijene u računu za ispitivane supstance su date u tabeli V.VIII.
Zavisnost je grafički prikazana na slici 5.20 za 1AiQ i 5AiQ i na
slici 5.22 za kinin. Linearna zavisnost je povućena metodom najmanjeg
kvadrata. Tačke merenja kod obe supstance leže po pravoj sa velikim
koeficijentom korelacije.

Može se primetiti da je u navedenoj teoriji $\Delta\tilde{\nu}^{\text{rel}}$ (5.4) identično
sa definicijom Θ u teoriji Mazurenka (3.45) pa ove dve teorije u suš-

tini koriste iste funkcionalne veze između relativnog spektralnog pomaka molekula i molarnog udela polarnog rastvarača. Koeficijenti pravaca za sve prave (za 1AiQ, 5AiQ i kinin) po teoriji Gorodjiskog i Bakšieva bi trebala biti jednaki sa 1. Kod ovih supstanci eksperimentalni koeficijenti pravaca se ne slažu sa teoretskim već su im vrednosti

Tabela V.VIII. Vrednosti veličina za određivanje električnog dipolnog momenta 1AiQ, 5AiQ i kinina u osnovnom stanju metodom dvokomponentnog rastvarača.

$$* \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + \ell \frac{p_{rII}^2}{a_r^3} C_{II} - \ell \frac{p_{rI}^2}{a_r^3} C_I$$

$$** \xi \cdot \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + \ell \frac{p_{rII}^2}{a_r^3} C_{II} - \ell \frac{p_{rI}^2}{a_r^3} C_I \quad *** \ln\left(\frac{1}{\Delta\nu_A^{el}} - 1\right)$$

φ (%)	x	*	1AiQ		5AiQ		Kinin	
			**	***	**	***	**	***
0.4	0.0064	6.045	4.087	0.773	4.780	1.372	3.308	2.579
2	0.0316	4.422	3.094	-0.374	3.564	0.340	2.578	1.944
4	0.0624	3.710	2.658	-0.641	3.030	-0.340	2.259	1.591
6	0.0925	3.283	2.397	-0.835	2.711	-1.050	2.066	1.330
8	0.1220	2.974	2.207	-0.957	2.479	-1.238	1.927	1.065
10	0.1500	2.735	2.061	-1.168	2.300	-1.372	1.820	0.964
20	0.2895	1.898	1.549	-1.677	1.673	-1.859	1.444	0.670
40	0.5133	0.947	0.967	-2.142	0.960	-2.461	1.016	0.429
60	0.7073	0.118	0.460	-2.893	0.339	-3.056	0.643	-0.094
80	0.8646	-0.854	-0.134	-3.566	-0.389	-3.773	0.207	-0.605

približne sa uvedenim empirijskim parametrom ξ (tabela V.VII) i iznose 0.6118 za 1AiQ, 0.7492 za 5AiQ i 0.4606 za kinin. Empirijski parametar ξ bi se ovde isto moglo ukomponovati u jednačinu (5.7) na isti način kao kod jednačine (5.23)

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta\nu_A^{re}} - 1\right) = \xi \cdot \ln\left(\frac{1}{x} - 1\right) + \ell \frac{\langle p_{II} \rangle^2}{a_r^3} C_{II} - \ell \frac{\langle p_I \rangle^2}{a_r^3} C_I + \frac{p_o^2}{a^3} (C_{II} - C_I) \quad (5.26)$$

što bi onda značilo korekciju u teoriji Gorodjiskij i Bakšiev, ali pošto u trenutnoj situaciji se još ne zna ishodište i suštinsko značenje parametra ξ (koji je izgleda kod supstanci koje su služile za spektroskopsku proveru teorije (aminoftalamidi [27, 91])) slučajno možda bilo približno jednak jedinici) a što će možda biti tema nekog naknadnog rada, zadržaćemo se samo na konstataciji neslaganja teorije i

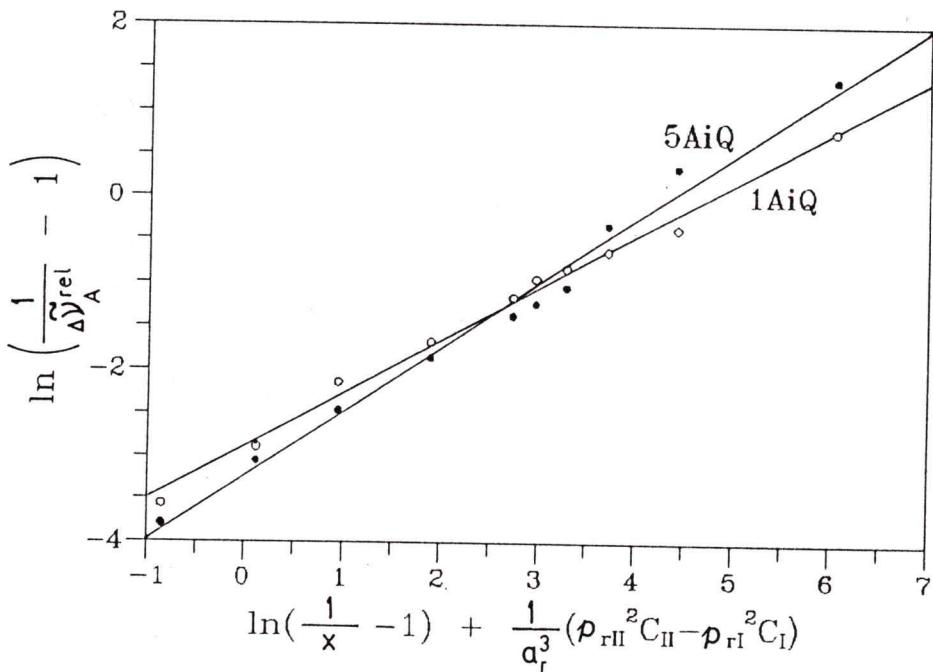
Tabela V.IX. Eksperimentalne vrednosti pri određivanju dipolnog momenta u osnovnom elektronskom stanju kod 1AiQ, 5AiQ i kinina. (1 D = 3.33576 10^{-30} Cm)

Metod	Supstanca	a (nm)	$\frac{p_o^2}{a^3} (C_{II} - C_I)$	p_o (Debye)
Bez korekcije koeficijenta pravca	1AiQ	0.4	2.89	3.50
	5AiQ	0.4	3.24	3.70
	Kinin	0.56	2.19	5.04
Sa korekcijom koeficijenta pravca	1AiQ	0.4	3.28	3.73
	5AiQ	0.4	3.49	3.84
	Kinin	0.56	2.79	5.68

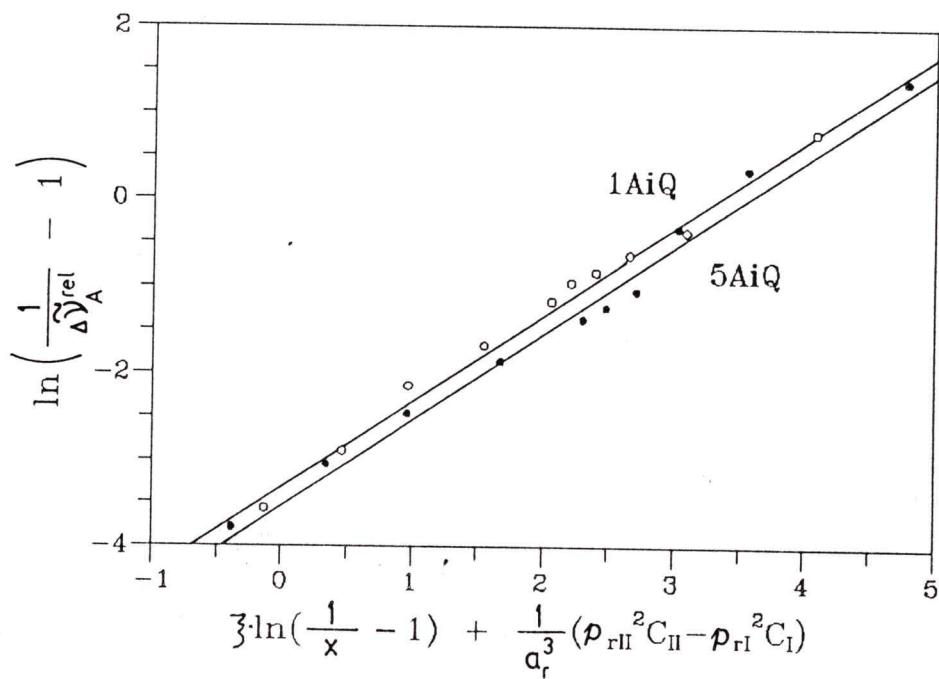
eksperimentalnih podataka kod ispitivanih supstanci. U literaturi je primetno ovo odstupanje već i kod samih autora ove teorije, koji su odstupanje verovatno smatrali greškom merenja, a grafičku zavisnost su prikazali u skladu teorije. Drugi autori [19, 93] funkcionalnu zavis-

nost povlače metodom najmanjeg kvadrata, dobijaju linearnu zavisnost ali sa koeficijentom pravca dosta manjom od jedinice, ali ne diskutuju ovu stranu rezultata. Parametar ξ menja koeficijent prave do na teoretsku vrednost (koja je jedinica) i malo menja i vrednost slobodnog člana linearne funkcionalne zavisnosti (slika 5.21 i 5.22.). Po jednačini (5.7) odsečak na y-osi ima vrednost $\frac{p_0^2}{a^3} (C_{II} - C_I)$ i njegove vrednosti za 1AiQ, 5AiQ i kinin za slučajeve sa i bez korekcije koeficijenta pravca se nalaze u tabeli V.IX.

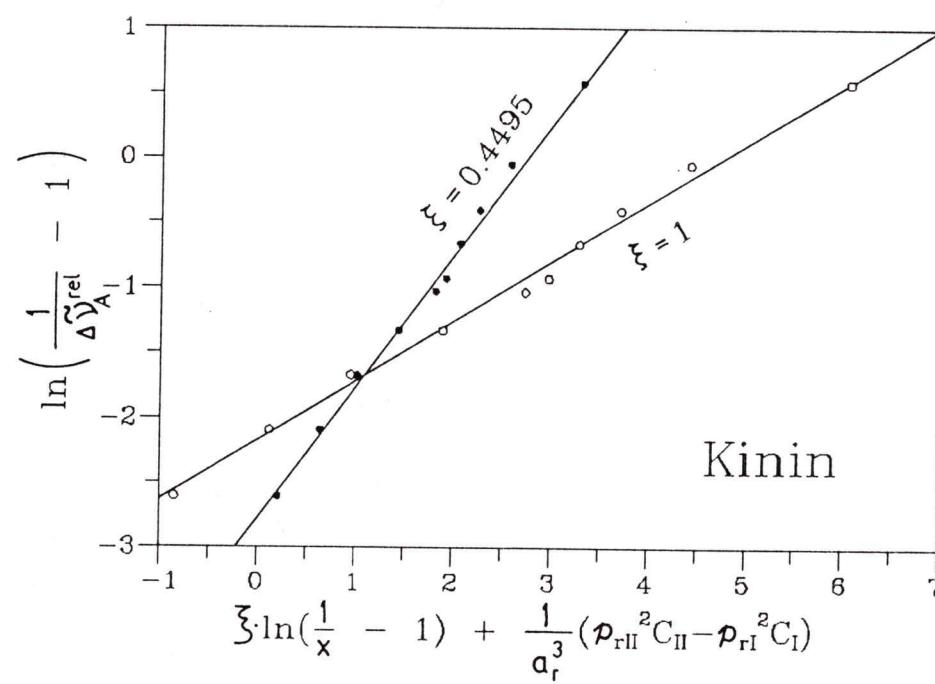
Iz vrednosti slobodnih članova funkcionalne zavisnosti spektralnog pomaka apsorpcije u zavinosti od molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnom rastvaraču se izračunavaju veličine električnog dipolnog momenta u osnovnom singletnom elektronском stanju i one iznose 3.50 D za 1AiQ, 3.70 D za 5AiQ i 5.04 za molekul kinina (tabela V.IX). Prema ovim rezultatima oba aminoizohinolina u osnovnom elektronском stanju imaju relativno slične dipolne karakteristike. Poznavajući geometrijsku strukturu kinina od nje se normalno i očekuje malo veći dipolni moment u osnovnom elektronском stanju zbog prisustva pozitivne karboksilne grupe na mestu 6 nasuprot atomu azota na položaju 1 molekula hinolina.



Slika 5.20. Funkcionalna zavisnost relativnog pomeranja apsorpcione trake od molarnog udela polarnog rastvarača kod 1AiQ i 5AiQ u dvokomponentnoj smeši n-heptan-n-butanola na sobnoj temperaturi.



Slika 5.21. Korigovana funkcionalna zavisnost relativnog pomeranja apsorpcione trake od molarnog udela polarnog rastvarača kod 1AiQ i 5AiQ u dvokomponentnoj smeši n-heptan-n-butanola na sobnoj temperaturi.



Slika 5.22. Funkcionalna zavisnost (bez i sa korekcijom) relativnog pomeranja apsorpcione trake od molarnog udela polarnog rastvarača kod kinina u dvokomponentnoj smeši n-heptan-n-butanola na sobnoj temperaturi.

5.3.3. Električni dipolni moment u pobudenom elektronском stanju

Za određivanje električnog dipolnog momenta u prvom pobudjenom singletnom elektronском (fluorescentnom) stanju kod 1AiQ, 5AiQ i kinina je korišćena funkcionalna veza između Štoksovog pomeranja talasnih brojeva apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma i funkcije $f(\epsilon, n)$ (5.10) kao i zavisnost pomeranja talasnog broja fluorescentnog maksimuma od funkcija $f(\epsilon, n)$ i $g(n)$. Kada se oduzme jednačina (5.11) od jednačine (5.10) dobija se sledeći izraz

$$-\tilde{\nu}_F = \frac{1}{2} m_1 \cdot f(\epsilon, n) + m_2 \frac{1}{2} f(\epsilon, n) + g(n) + \text{const.} \quad (5.27)$$

Jednačine (5.10) i (5.27) se koriste u takozvanoj teoriji različitih rastvarača u kojoj se na osnovu pomeranja maksimuma apsorpcionih i fluorescentnih spektara određuje električni dipolni moment u pobudjenom stanju (5.17), dipolni prelazni moment (5.19) kao i ugao koji je zaklapaju električni dipolni momenti molekula u osnovnom i prvom pobudjenom stanju (5.18). Kao osnova izračunavanja dipolnog momenta u pobudjenom stanju koristiće se sferno Onsagerovo reakciono polje. Položaji amino grupe kod oba ispitivana aminoizohinolina su bočno u odnosu na izohinolinski prsten tako da je tu i najpodesnije koristiti ovu aproksimaciju. Korišćenje ove aproksimacije kod kinina verovatno nije najadekvatnije, međutim kako su unapred nepoznate dipolne osobine molekula, metoda će dati dovoljno prihvatljive rezultate. Funkcije rastvarača $f(\epsilon, n)$ i $g(n)$ su računate za uslov $1/4\pi\epsilon_0 \cdot \alpha/a^3 \approx 1/2$ iz jednačina (5.14) i (5.15) i njihove vrednosti za korištene rastvarače se nalaze u tabeli V.X. Konstanta β je definisana jednačinom (3.41), a vrednosti Onsagerovih radijusa ispitivanih molekula su u tabeli V.IX.

Vrednosti talasnih brojeva apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma 1AiQ, 5AiQ i kinina u rastvaraćima različitih dielektričnih osobina na sobnoj temperaturi se nalaze u tabeli V.XI. Veličine spektralnih pomeranja u funkciji $f(\epsilon, n)$ se nalaze u tabeli V.XII. a grafič-

ki (prema jednačini (5.10)) su prikazana na slici 5.23. za aminozihinoline i na slici 5.25 za kinin. Iz jednačine se vidi da teoretska funkcionalna zavisnost mora biti linear na sa koeficijentom pravca m_1 .

Tabela V.X. Podaci o korištenim rastvaračima

No	Rastvarač	ϵ	n	$f(\epsilon, n)$	$g(n)$
1	n-heksan	1.89	1.375	0.000	0.255
2	n-heptan	1.92	1.387	0.001	0.263
3	dioksan	3.00	1.425	0.181	0.288
4	hlorobenzol	5.53	1.522	0.387	0.351
5	etil acetat	6.05	1.372	0.491	0.253
6	n-butanol	17.75	1.390	0.756	0.265
7	dimetilformamid	36.7	1.427	0.837	0.290
8	metanol	31.2	1.329	0.850	0.224
9	acetonitril	37.5	1.344	0.883	0.234

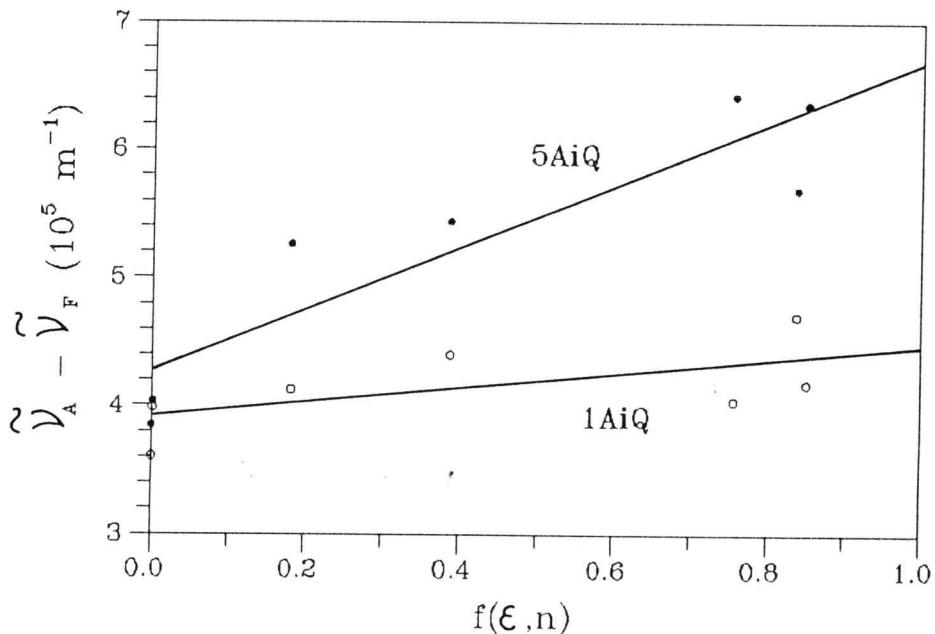
Prave između eksperimentalnih tačaka su povućene metodom najmanjeg kvadrata. Tačke pokazuju funkcionalnu vezu sa većim odstupnjem kod aminoizohinolina i manjim kod kinina a dobijane vrednosti za m_1 se nalaze u tabeli V.XIII. Na isti način je nacrtana i grafička zavisnost $-\tilde{\nu}_F - \frac{1}{2} m_1 \cdot f(\epsilon, n)$ u funkciji od $\frac{1}{2} f(\epsilon, n) + g(n)$ za 1AiQ i 5AiQ koja je prikazana na slici 5.24 a za kinin se nalaze na slici 5.26. Odgovarajuće vrednosti se nalaze u tabeli V.XII. I kod ove zavisnosti distribucija eksperimentalnih tačaka merenja je slična koa kod predhodne slike. Kod ovako nacrtane grafičke zavisnosti koeficijent pravca predstavlja upravo veličinu m_2 . Njegove vrednosti za ispitivane supstance se nalaze takođe u tabeli V.XIII. Parametri m_1 i m_2 služe za izračunavanje dipolnih momenata ispitivanih supstanci u prvom pobudenom singletnom elektronском stanju. Za električne dipolne momente u osnovnom elektronском stanju p_0 se koriste vrednosti dobijene prema teoriji Gorodjiskog i Bakšieva u predhodnom poglavljju a veličine i orijentacije dipolnih momenata u pobudenom elektronском stanju su sumirane u tabeli V.XIII.

Tabela V.XI. Pomeranje ekscitacionih i fluorescentnih maksimuma (10^5 m^{-1}) kod 1AiQ, 5AiQ i kinina na sobnoj temperaturi u različitim rastvaračima

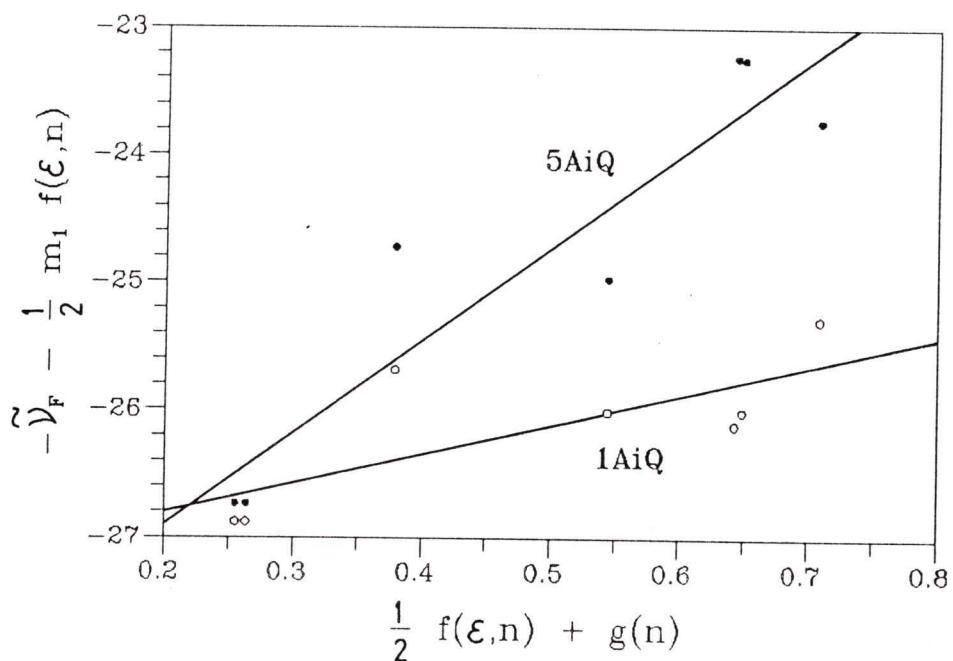
No	Rastvarač	1AiQ		5AiQ		Kinin	
		$\tilde{\nu}_A$	$\tilde{\nu}_F$	$\tilde{\nu}_A$	$\tilde{\nu}_F$	$\tilde{\nu}_A$	$\tilde{\nu}_F$
1	n-heksan	30.49	26.88	30.58	26.74	30.58	28.65
2	n-heptan	30.86	26.88	30.77	26.74	30.67	28.57
3	dioksan	29.59	25.64	29.41	24.63	30.58	28.41
4	hlorobenzol	30.30	25.91	29.94	24.51	30.30	28.09
5	etilacetat					30.40	28.17
6	n-butanol	29.94	25.91	28.74	22.32	30.30	27.93
7	dimetil-formamid	29.76	25.06	28.41	22.22	30.21	27.78
8	metanol	29.94	25.77	28.57	22.03	30.12	27.78
9	acetonitril					30.12	27.78

Tabela V.XII. Podaci zavisnosti spektralnih pomeranja (10^5 m^{-1}) kod 1AiQ, 5AiQ i kinina od parametara rastvarača

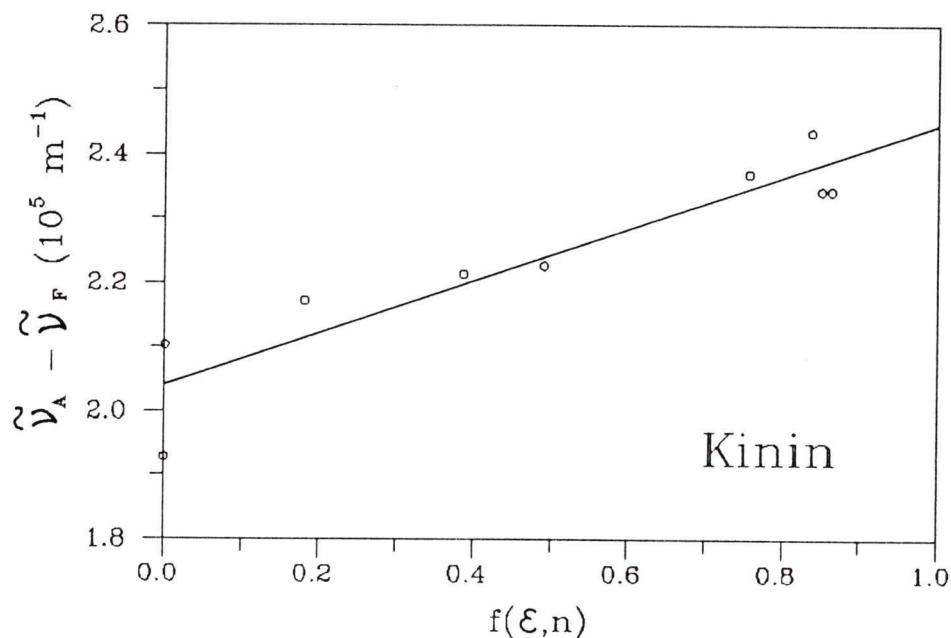
No	Rastvarač	$f(\epsilon, n)$	$\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$			$\frac{1}{2} \cdot f(\epsilon, n)$	$-\tilde{\nu}_F - \frac{1}{2} m_1 \cdot f(\epsilon, n)$		
			1AiQ	5AiQ	Kinin		1AiQ	5AiQ	Kinin
1	n-heksan	0.000	3.606	3.843	1.928	0.2550	-26.88	-26.74	-28.65
2	n-heptan	0.001	3.982	4.031	2.103	0.2635	-26.88	-26.74	-28.57
3	dioksan	0.181	4.121	5.252	2.172	0.3785	-25.69	-24.73	-28.45
4	hloroben-zol	0.387	4.396	5.430	2.213	0.5445	-26.02	-24.98	-28.17
5	etilacet.	0.491			2.226	0.4985			-28.27
6	n-butanol	0.756	4.033	6.414	2.370	0.6430	-26.12	-23.24	-28.09
7	dimetil-formamid	0.837	4.699	5.682	2.434	0.7085	-25.30	-23.74	-27.95
8	metanol	0.850	4.167	6.349	2.343	0.6490	-26.01	-23.25	-27.95
9	acetonit-ril	0.863			2.343	0.6655			-27.95



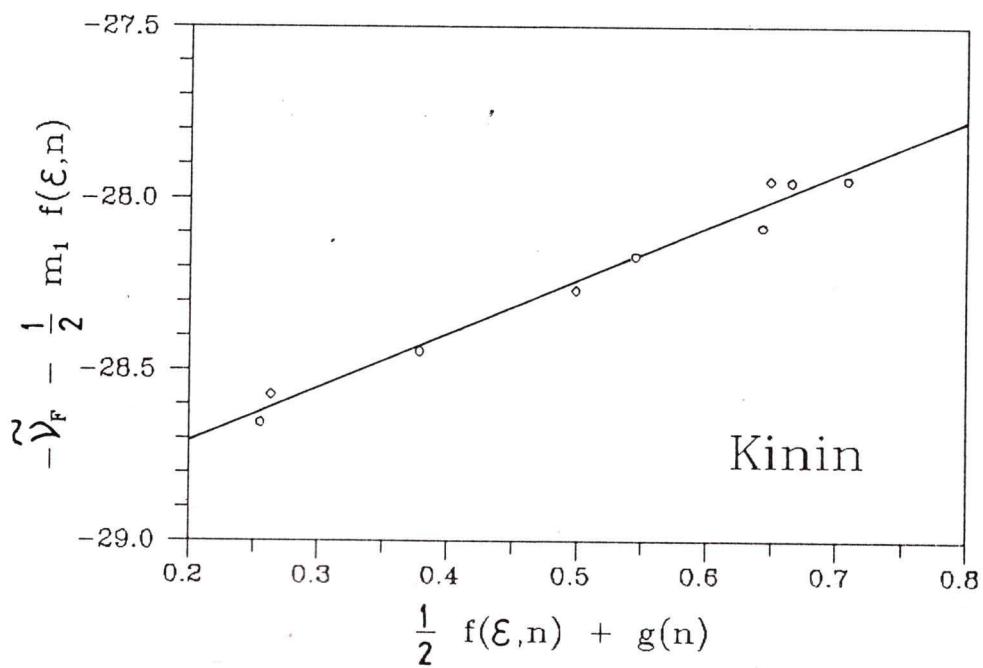
Slika 5.23. Rastvaračko pomeranje apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma u rastvaračima različitih dielektričnih osobina kod 1AiQ i 5AiQ na sobnoj temperaturi.



Slika 5.24 Rastvaračko pomeranje fluorescentnih maksimuma u rastvaračima različitih dielektričnih osobina kod 1AiQ i 5AiQ na sobnoj temperaturi.



Slika 5.25. Rastvaračko pomeranje apsorpcionih i fluorescentnih maksimuma u rastvaračima različitih dielektričnih osobina kod kinina na sobnoj temperaturi.



Slika 5.26. Rastvaračko pomeranje fluorescentnih maksimuma u rastvaračima različitih dielektričnih osobina kod kinina na sobnoj temperaturi.

Kao što se vidi iz tabele značajno je povećanje dipolnog momenta u pobuđenom stanju u odnosu na osnovno kod sve tri supstance. Veličina promene električnog dipolnog momenta u pobuđenom stanju u odnosu na osnovno stanje kod 5AiQ je mnogo veće od 1AiQ. To se donekle i moglo očekivati na osnovu veličine spektralnog pomeranja fluorescentnih spektara u polarnim rastvaračima (tabela V.IX) i na osnovu slike 3.3. i diskusije u vezi nje. Razlika u veličini električnih dipolnih momenata između ove dve supstance objašnjavaju i njihovo različito fluorescentno ponašanje [59]. Pokazano je naime da prvo protoniranje kod 1AiQ dolazi na heterociklični atom azota (heterociklični azot dakle ima veću proton akceptorsku moć od amino azota), dok kod 5AiQ se katjon formira protoniranjem amino azota što dovodi do neočekivanog kratkotalasnog pomeranja fluorescentnog spektra katjona u odnosu na fluorescentni spektar molekulske neprotonirane forme.

Tabela V.XIII. Pregled električnih dipolnih momenata, prelaznih dipolnih momenata i uglova između vektora električnih dipolnih momenata u osnovnim i pobuđenim elektronskim stanjima kod 1AiQ, 5AiQ i kinina na sobnoj temperaturi određeni metodom različitih rastvarača.

Supst.	a (10^{-10} m)	m_1	m_2	p_o	p_e	$ \Delta \vec{p} $	θ (°)
		(Debye)					
1AiQ	4	56200	232000	3.50	5.20	1.90	11.0
5AiQ	4	242500	729500	3.70	7.75	3.93	10.6
Kinin	5.6	40300	155500	5.04	7.25	2.65	14.0

U pobuđenom stanju dolazi i do promene orijentacije vektora električnog dipolnog momenta u odnosu na pravac vektora električnog dipolnog momenta u osnovnom stanju. Ugao između vektora električnih dipolnih momenata u osnovnom i pobuđenom stanju iznosi oko 11° kod oba

aminoizohinolina, dok kod kinina on je nešto veći i iznosi 14° . Ovo dovodi do preraspodele reakcionog polja u pobudenom stanju molekula rastvorka ne samo po njenom intenzitetu već malo i po njenom pravcu ukupne orijentacije u odnosu na orijentaciju u osnovnom stanju molekula rastvorka. Dokaz da do stabilizacije pobudenog energetskog nivoa molekula rastvorka u polarnom rastvaraču dolazi usled prostorne preorijentacije molekula rastvarača u Onsagerovom polju deljstva (čiji orijentacioni broj N_m znamo) pružaju opšte uzev fluorescentni spektri molekula rastvorka u polarnim rastvaračima u čvrstoj fazi. Zbog nemogućnosti mehaničkih pomeranja u smrznutoj sredini fluorescencija se vrši iz Frank-Kondonovog stanja reakcionog polja sa nepromenjenom interakcionom energijom rastvorak-reakcione polje u osnovnom stanju, tako da su ovi spektri uvek pomereni ka kraćim talasnim dužinama od istih u tečnoj fazi. Zbog male vrednosti ugla između električnih dipolnih momenata u osnovnom i prvom pobudenom stanju dipolni momenti prelaza su relativno mali i iznose 1.9 D kod 1AiQ, 3.93 D kod 5AiQ i 2.65 D kod molekula kinina.

Poznavanjem dipolnih osobina molekula u osnovnom i pobudenom stanju dobijaju se informacije o interakciji molekula sa rastvaračkim okruženjem. Kako proton-donorska i proton-akceptorska moć molekula upravo zavise od njegovog dipolnog momenta, teorija rastvaračkog okruženja omogućuje (na osnovu spektralnih promena molekula u rastvorima) izučavanje ponašanja molekula u sredinama različitih dielektričnih osobina.

6. PRENOS PROTONA U POBUDENOM ELEKTRONSKOM STANJU

6.1. Karakter vodonične veze

Heterociklični molekuli koji ili u svom prstenu ili u grupi vezanoj za prsten sadrže atom N, O, S ili slične, na kojima se nalazi bar jedan par sparenih i nevezanih n elektrona, imaju specifično spektroskopsko ponašanje. Jonizacioni potencijal nevezanog n elektronskog para kod molekula amonijaka je 10.15 eV [29] tako da je jonizacioni potencijal elektronskog para kod heterocikličkog azota isto oko 10 eV. U prisustvu slobodnih ili vezanih protona u okruženju molekula moguće je stvaranje kovalentne vodonične veze između naprimjer atoma azota i tih protona. Interakcija heterocikličnog azota sa protonom može biti manje ili više oslabljena deljstvom molekula rastvarača koji okružuju proton, mada interakcija protona sa molekulima rastvarača je manje izražena od interakcije sa azotom. U ovim slučajevima kovalentni karakter ($\geq\text{N}-\text{H}$)⁺ veze je nešto smanjen. U slučaju formiranja jonskih parova u nepolarnom rastvaraču interakcija između protona i atoma azota je slabija i kovalentni karakter ($\geq\text{N}-\text{H}$)⁺ veze je manji. Ova tendencija je možda dominantnija u slučaju slabe interakcije vodoničnom vezom ($\geq\text{N}\cdots\text{H}^+$). Stvarno stanje sistema je negde između stanja neutralnog molekula plus proton ($\geq\text{N}\cdots\text{H}^+$) i kovalentne veze između azota i protona ($\geq\text{N}-\text{H}$)⁺ [30].

6.2. Prenos protona u intramolekularnoj vodoničnoj vezi

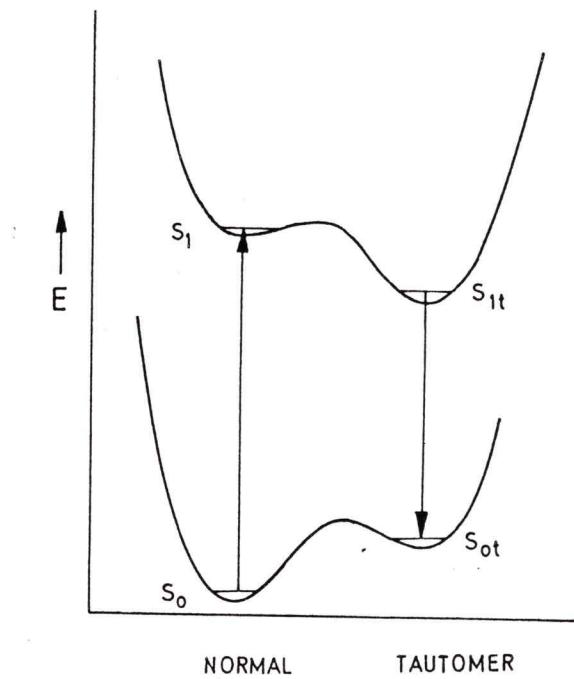
Pojava proton-transfer spektroskopije otvorila je nove mogućnosti za potpun uvid u fenomen tautomerizacije kod molekula. Dok je hemija ograničena na izučavanje tautomera u osnovnom stanju, pristupačnih pri termalnoj ravnoteži, dotle tautomerizacija u pobuđenom stanju otvara put stvaranju neobičnih i redkih slučajeva tautomera u daleko većem

odnosu tipova nego u osnovnom stanju. Intramolekulski prenos protona u pobudenom elektronском stanju molekula prema molekularnom mehanizmu se može svrstati u četiri klase [102]. *Unutarnji intramolekularni proton transfer* povlači za sobom ultrabrz prenos protona duž unutrašnje vodonične veze (najpoznatiji primer ovog tipa je metil salicilat i salicilamid). *Uskladen dvoprotonski prenos* nastaje udruženim duplim prenosom protona kod cikličnih kompleksa (7-azaindol). *Statička i dinamička kataliza* prenosa protona povlači jaku katalizu u duplo vodonično vezanim kompleksima acetilne kiseline (adenin, guanin). *Tautomerizacija protonskog lanca* sugestira stvaranje višeprotonskog mosta koji može poslužiti kao eksperimentalni model protonskog mosta i pumpanje protona u biološkim sistemima (7-hidroksi- hinolin).

U ovom odeljku će se ispitati jedan primer unutarnjeg intramolekularnog prenosa protona. Ovakav tip prenosa zahteva specifičnu molekularnu strukturu i konformaciju koju poseduje i molekul salicilamida. Kako ispitivana supstanca N,N'-di-saliciloil-1,2-etandiamin (struktura molekula se nalazi u poglavlju 1.2) u svojoj geometriji poseduje dva fragmenta salicilamida ona će poslužiti za izučavanje unutarnjeg prenosa protona duž vodonične veze.

Objašnjenje dvojne fluorescencije je prvi put dao Weller [103] a na primeru metil salicilata, na bazi brze reakcije prenosa protona u pobudenom elektronском stanju. Slaba kovalentna vodonična veza u osnovnom stanju molekula, koja deluje između vodonika hidroksilne grupe i kiseonika u keto grupi, u pobudenom elektronском stanju molekula može pretrpeti izvesne promene. Pobuđivanjem molekul može preći, pri prenosu protona duž vodonične veze, u novu tautomersku formu, koja je energetski stabilnija, i kao rezultat se dobije zračenje manje energije odnosno veće talasne dužine u odnosu na molekulsku formu. Orientaciona vrednost pomeranja fluorescenctnog spektra ovakvog tipa tautomera kod cikličnih ugljovodonika u odnosu na nepromenjenu molekulsku formu iznosi 10^6 m^{-1} [102]. Uobičajena šema potencijalne krive duž vodonične veze pri prenosu protona sa dva energetska minimuma je data na slici 6.1 [102]. Na sobnoj temperaturi prenos protona u osnovnom stanju je bez barijere u hidrokarbonskim rastvaračima, dok je

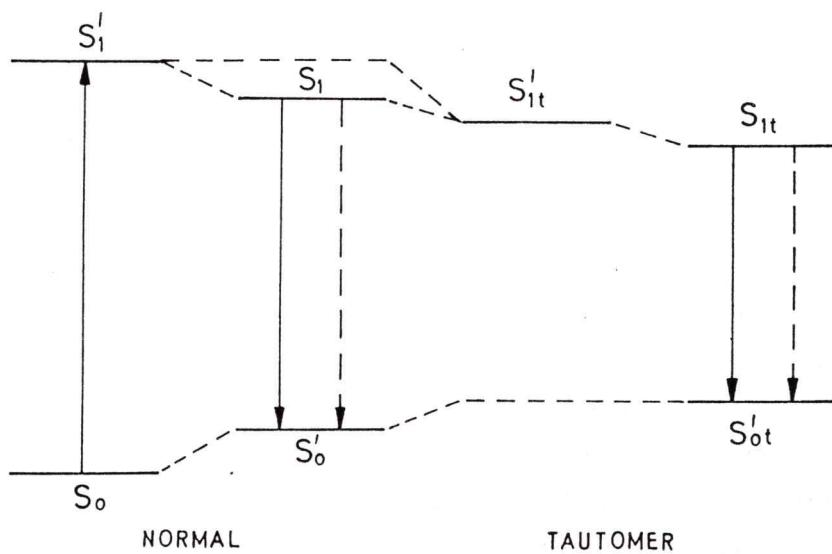
u staklu istog rastvarača prenos potpuno onemogućen. U ostalim rastvaračima na sobnoj temperaturi postoji odredena energetska barijera između energetskih minimuma protona normalne S_0 (proton u prvobitnom položaju) i tautomerske S_{0t} (izvršen prenos protona) forme. U osnovnom stanju je po pravilu stabilnija normalna molekulska forma, tako da je njena potencijalna jama dublja od potencijalne jame tautomerske forme. Potencijalna kriva u pobudenom (fluorescentnom) stanju se menja: pri prelazu protona dobija se tautomer sa nižim potencijalnim minimumom S_{1t} od minimuma normalne molekulske forme S_1 . Između potencijalnih minimuma u pobudenom elektronском stanju postoji potencijalna barijera čija širina i visina zavisi od geometrije molekula i od sredine u



Slika 6.1. Potencijalna energetska kriva pri prenosu protona u osnovnom i pobudjenom elektronском stanju u funkciji položaja protona.

kojem se nalazi. Stabilizacija formiranjem tautomera rezultira promenu i u termskoj šemi molekula. Na slici 6.2. je data uprošćena energetska šema (bez vibracione strukture) normalnog molekula i njenog tautomera u polarnom rastvaraču sa naznačenim mogućim prelazima. Ova šema opisuje moguće pojave kod molekula u slučaju da je vreme tautomerizacije (odnosno prelaska protona duž vodonične veze) mnogo manje od vremena života prvog pobudjenog elektronskog (fluorescentnog) nivoa molekula S_1 ($\tau_t \ll \tau$). Vremena prenosa protona u pobudjenom

elektronskom stanju na sobnoj temperaturi su reda veličine 10^{-11} s [102]. Kako je već ranije rečeno pobudivanjem molekul iz osnovnog (S_0) stanja prelazi u pobudeno Frank-Kondonovo (S'_1) stanje. Energetskom relaksacijom za veoma kratko vreme se molekul vraća u osnovni vibracioni nivo prvog pobudenog stanja a otuda, zbog promene dipolnog momenta u pobudenom elektronском stanju, promenom orijentacije reakcionog polja rastvarača (efekat dielektrične relaksacije) u osnovni vibracioni nivo prvog pobudenog ravnotežnog (S_1) stanja. Odatle je za vreme života pobudenog stanja moguća fluorescencija (u prelazu $S_1 \rightarrow S'_0$) ili neradiacioni prelaz, mehanizmom prenosa protona duž vodonične veze, na pobudeno Frank-Kondonovo stanje tautomerske (S'_{1t}) forme. Naravno i tautomerska forma je promenila i vrednost i orijentaciju dipolnog momenta tako da i ovde



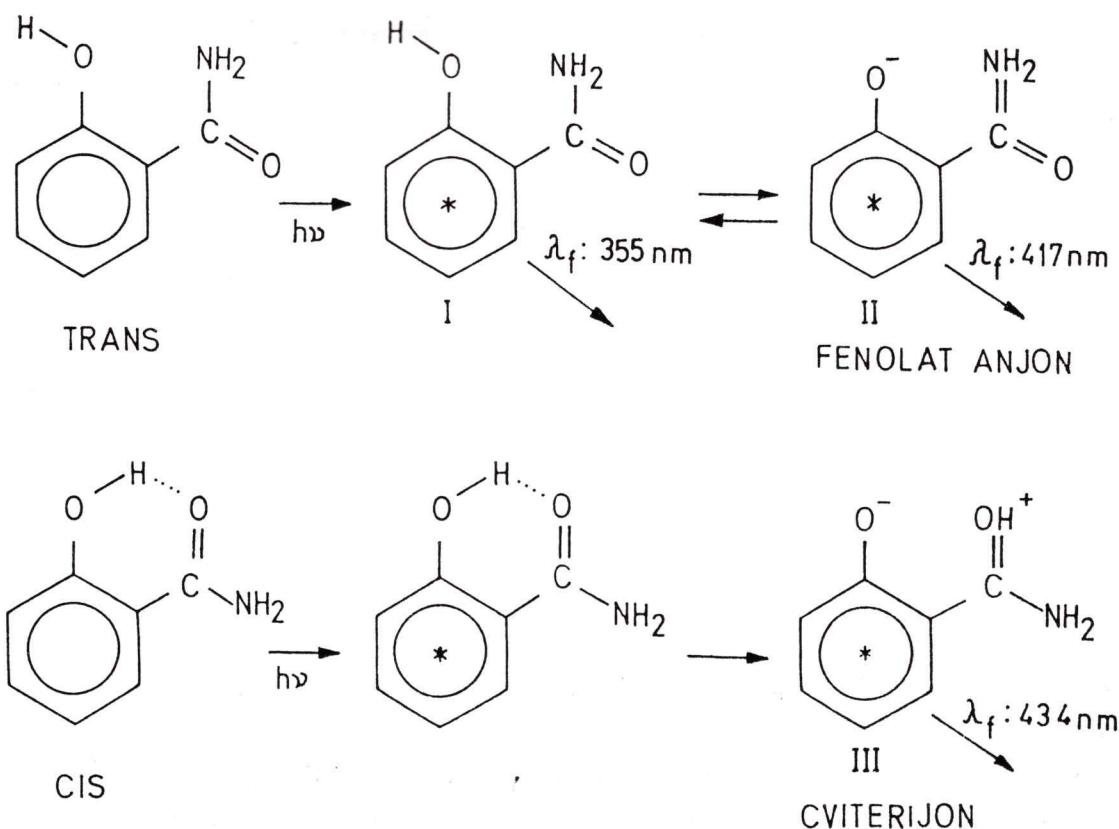
Slika 6.2. Energetska šema normalnog i tautomernog oblika molekula (bez vibracione strukture) u slučajevima $\tau_t \ll \tau$.

dolazi do dielektrične relaksacije solventne ljske koja konačno dovodi molekul na osnovni vibracioni nivo prvog pobudenog elektronskog stanja tautomera (S_{1t}). Molekul na osnovni Frank-Kondonovski nivo tautomera (S'_{0t}) može preći neradiaciono ili radiaciono uz emisiju fotona sa izuzetno velikim Štoksovim pomeranjem. Osnovno stanje tautomera je na sobnoj temperaturi nestabilno i dolazi do veoma brzog prenosa protona duž vodonične veze u svoj prvobitni položaj. Naravno

pri ovom prelazu reakcione polje se još uvek nalazi u stanju kao kod ravnotežnog pobudenog tautomera. Tek odavde, dielektričnom relaksacijom pod uticajem električnog dipolnog momenta normalnog molekula u osnovnom elektronском stanju, reakcione polje se vraća u svoju ravnotežnu osnovnu konfiguraciju (S_0). Ako je kod supstance prenos protona u pobudenom stanju ultra brz molekul iz stanja S_1 sa reakcionim poljem iz osnovnog stanja može direktno da prede na stanje S_{1t} , vraća se na osnovni vibracioni nivo pobudenog energetskog nivoa tautomera (S_{1t}) i tek se sad solventna ljudska menja na nove uslove. Očigledno je iz izloženog da ovakav molekul ima dve fluorescentne trake (dvojnu fluorescenciju): kratkotalasnu fluorescenciju molekula i dugotalasnu fluorescenciju tautomera. Kod molekula metil salicilata odnos intenziteta dva fluorescentna maksimuma zavisi od rastvarača i ekscitacione talasne dužine [104]. Menja se takođe i položaj i intenzitet dugotalasnog maksimuma sa promenom talasne dužine ekscitacije.

Woolfe i saradnici [110] kasnije su ispitali dvojnu fluorescenciju molekula salicilamida. Kod ovog jedinjenja se javlja sličan intramolekularni prelaz kao kod metilsalicilata. Da bi objasnili promenu položaja i intenzitet dugotalasne trake dvojne flurescencije oni su postulirali postojanje dva konformera (rotamera) u osnovnom stanju: *cis* i *trans* (slika 6.3.). Otvorena trans forma u pobudenom stanju može fluorescirati (kod salicilamida na 355 nm) ili se vezati intermolekularnom vodoničnom vezom sa molekulom rastvarača. Ovo može rezultirati intermolekularni prenos protona i stvaranje *fenolat anjona*. Fluorescentni spektar ove forme (kod salicilamida sa maksimumom na 417 nm) čini kratkotalasni deo dugotalasnog spektra dvojne fluorescencije. Kod zatvorene *cis* forme, sa intramolekularnom vodoničnom vezom između keto kiseonika i vodonika hidroksilne grupe već u osnovnom stanju, u pobuđenom stanju dolazi do brzog i prividno kompletног prenosa protona duž vodonične veze. Ovaj prenos rezultira stvaranju rezonantno stabilizovane *cviterijonske forme* u pobuđenom elektronском stanju, koja je odgovorna za dugotalasni deo dugotalasnog spektra dvojne fluorescencije (kod salicilamida na 434 nm). Cviterijonska tautomerna forma fluorescira sa velikim kvantnim prinosom [105, 106] i nema odgovarajuće osnovno stanje [107, 108] (odlično za lasere!). Kako cviterijonska

forma nastaje samo u pobudenom stanju, njena ekscitacija je istovetna sa ekscitacijom molekula cis konformera. Pošto ekscitacioni spektri



Slika 6.3. Tautomeri salicilamida [110].

cis i trans konformera nisu potpuno isti, primećeno je da dugotalasni-ja ekscitacija rezultira intenzivniju fluorescenciju cviterijonske forme [107]. Zato i dolazi do promene položaja i intenzitet dugotalasne trake dvojne fluorescencije pri promeni talasne dužine ekscitacije. Kod ispitivanja salicilamida i metilsalicilata primenom visokorezolu-
cione fluorescentne spektroskopije [109] izneti su rezultati o tauto-
merizaciji ovih jedinjenja u pobudenom elektronском stanju od keto ka
enolnoj formi koja se isto može opisati potencijalnim energetskim
krivama (slika 6.1) sa dva minimuma i u osnovnom i u pobudenom elekt-
ronском stanju.

Jedan od procesa koji može onemogućavati stvaranje unutarnje

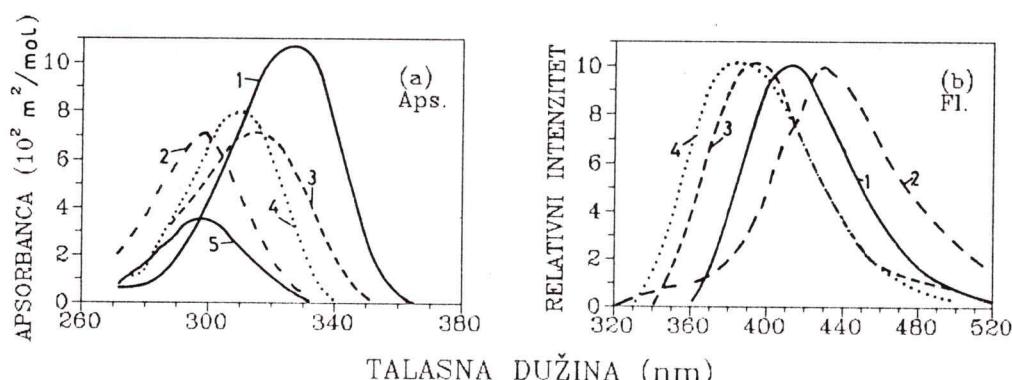
intramolekulske vodonične veze je vodonična veza sa molekulima rastvarača. Prilikom interakcije hidrokarbonskog rastvarača sa molekulom moguće je umesto intramolekulske vodonične veze stvaranje dve intermolekulske veze između molekula i rastvarača (npr. dimera etanola). Pri tom se dobije polisolvatna forma koja ne poseduje dvojnu fluorescenciju.

6.2.1. Rezultati intramolekularnog prenosa protona

Analizom elektronskih spektara NDSED [113] u vodenim rastvorima različitih kiselosti identifikovane su četiri forme disocijacije u osnovnom stanju na bazi apsorpcionih spektara (slika 6.4.a.) i u pobudenom stanju na osnovu fluorescentnih spektara (slika 6.4.b.). Molekulska forma disocijacije ima i po položaju i po obliku skoro isti apsorpcioni spektar kao salicilamid, ali sa duplo većom specifičnom molarnom apsorbancijom. To se može i očekivati, s obzirom da NDSED sadrži dva molekula salicilamida povezana sa više jednostrukih veza, tako da je efekat hromofora upravo jednako zbiru pojedinačnih. Uporedivanjem apsorpcionih spektara molekula NDSED i SAM (slika 6.4.a. krive 2 i 5) se to i dokazuje.

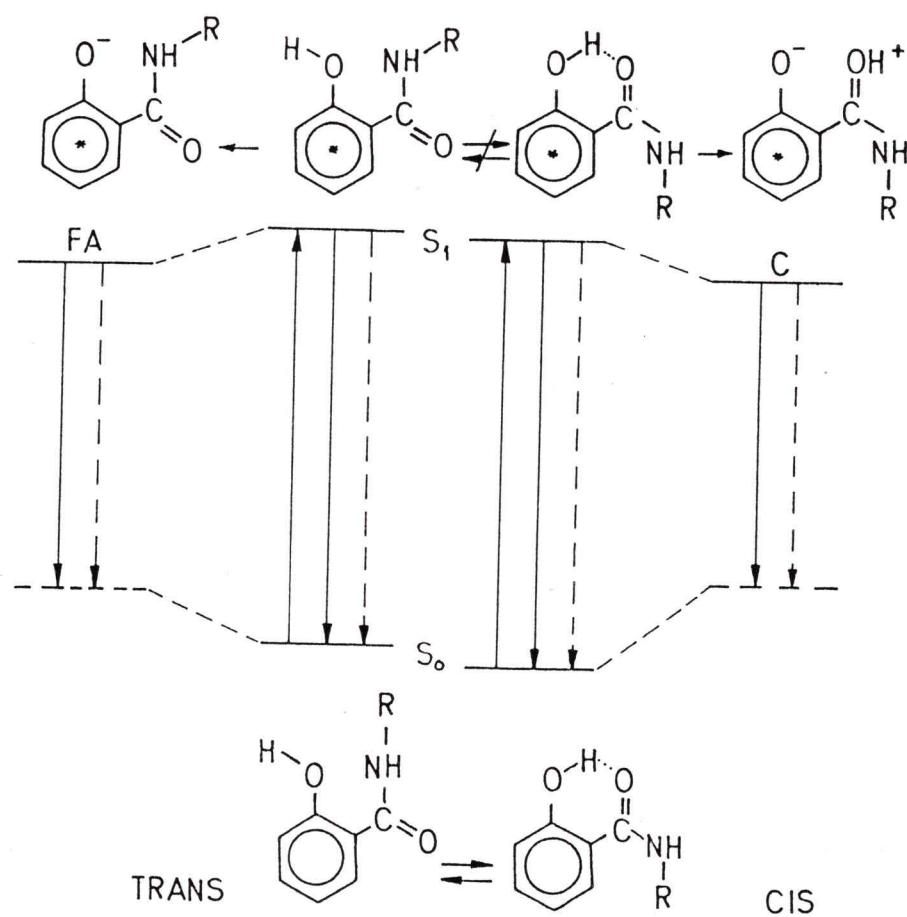
Anjon, katjon i dikatjon pokazuju uobičajeno fluorescentno ponašanje: normalno Štoksovo pomeranje i približno ogledalsku simetriju u odnosu na dugotalasnu apsorpcionu traku. Katjon se javlja u veoma kiselim rastvorima ($H_o \sim -4$), i nastaje protoniranjem amino azota. Dikatjon se delimično javlja u superkiseloj sredini (96% H_2SO_4 , $H_o = -10$) i posledica je protoniranja keto kiseonika. Anjon se javlja u baznim sredinama ($pH \sim 12$) usled otpuštanja protona sa hidroksi grupe hromofora. Spektralna pomeranja svih jona su u saglasnosti sa Förster-ovim ciklusom [48, 116]. Konstante disocijacije između formi disocijacije (dikatjon-katjon, katjon-molekul i molekul anjon) nisu jednoznačne kao što je to kod većine molekula, već zbog prisustva dva identična hromofora poseduju po dve jako bliske vrednosti za svaku ravnotežu.

Molekul poseduje dvojnu fluorescenciju, koja sadrži kratkotalasnu traku manjeg intenziteta na oko 365 nm i intenzivnu dugotalasnu traku na oko 435 nm sa izuzetno velikim Štoksovim pomeranjem. Kratkotalasna traka nastaje fluorescencijom pobuđene trans forme hromofora (slika 6.3.-forma I). Dugotalasna traka potiče od fluorescencije cviterijonske forme hromofora (slika 6.3.-forma III) i fluorescencije fenolat anjona (slika 6.3.-forma II). Cviterijonska forma postoji samo u



Slika 6.4. Dugotalasna apsorpciona traka (a) i fluorescentni spektri (b) NDSED-a na sobnoj temperaturi pri koncentraciji 10^{-4} mol/dm³: 1-anjon (pH 12), 2-molekul (pH 0.83), 3-katjon (H_o -4.4) 4-dikatyon (H_o -10) i 5-apsorpcija salicilamida.

pobudenom elektronskom stanju i nastala je prenosom protona duž vodonične veze između hidroksi i keto grupe tokom vremena života optički pobuđenog molekula. Fenolat anjon nastaje isto u pobudenom elektronskom stanju. Fluorescentni spektri ove dve forme su bliski i njihovo superponiranje daje dugotalasnu traku dvojne fluorescencije. Kratkotalasna apsorpcija favorizuje emisiju fenolatne forme trans konformera što ukazuje na to da fenolatna forma ima kratkotalasniju apsorpcionu traku od njenog cviterijonskog para. Model uprošćene energetske šeme NDSED (bez vibracionih nivoa), sa označenim oblicima hromofora, je prikazan na slici 6.5. Kako se vidi na šemi, prelazi iz cis u trans formu i obrnuto su mogući samo, u osnovnom stanju, dok zbog brzog



Slika 6.5. Model energetske šeme NDSED sa označenim oblicima hromofora.

inter- i intramolekulsokog prenosa protona u pobuđenom molekulu ovakve promene su onemogućene.

6.3. Prenos protona u intermolekularnoj vodoničnoj vezi

U ovom odeljku će se prikazati istraživanje intermolekularnog prenosa protona kod hinolina i metilhinolina. Bitni faktori, koji utiču na luminescentno ponašanje hinolina, su temperatura i rastvarač. Na sobnoj temperaturi u rastvorima hinolin ne fluorescira. Ranija spektroskopska ispitivanja su pokazala da na niskoj temperaturi fluorescencija potiče samo od vodonično vezanih molekula sa rastvaračem, dok u rastvaračima koji ne stvaraju vodonične veze sa molekulom postoji samo fosforescencija [31, 32, 33, 34, 35 36]. Isti ovaj zaključak važi i za sve metilhinoline [42]. Veliki uticaj rastvarača na fluorescenciju hinolina doveo je mnoge autore na zaključak da ova supstanca trpi značajne promene prilikom prelaza iz osnovnog u pobudeno elektronsko stanje [33]. Utvrđeno je da je najniži nivo u pobuđenom stanju u nepolarnim rastvaračima $n\pi^*$ nivo [34]. Pokazano je da je u nepolarnim rastvaračima medusistemski prelaz sa najnižeg pobuđenog $n\pi^*$ stanja na $n\pi^*$ tripletno stanje (koju prati prelaz na fosorescentno $\pi\pi^*$ stanje) oko 1000 puta veći od istog prelaza sa singletnog $n\pi^*$ stanja na osnovno $\pi\pi$ stanje. Zato u ovakvim sredinama molekul na niskim temperaturama fosforescira dok je fluorescencija neznatna. Posle relaksacionog prelaza sa singlet na triplet pobuđeno stanje postoji kod hinolina u nevodoničnim tečnim rastvaračima jako intenzivno triplet-singletno gašenje i zato u ovim tečnim rastvorima na sobnoj temperaturi nema fosorescencije. Kako su $n\pi^*$ i $\pi\pi^*$ energetska stanja kod samog hinolina veoma bliska, kada se molekul veže vodoničnom vezom za rastvarač ova dva stanja promene mesta i $\pi\pi^*$ stanje postaje najniže pobuđeno (fluorescentno) energetsko stanje (sl. 3.4.). Ovakav molekul na niskim temperaturama fluorescira. Na sobnoj temperaturi singlet-singlet gašenje je toliko intenzivno, da je fluorescencija neznatna. Na smanjivanje intenziteta ovog gašenja utiče i vrsta i položaj supstituenta koji se vezuje na hinolinski prsten. Dok neki supstituenti (amino, hidroksi) omogućuje fluorescenciju i na sobnoj temperaturi dotle metil grupa ima mali uticaj na luminescenciju hinolina.

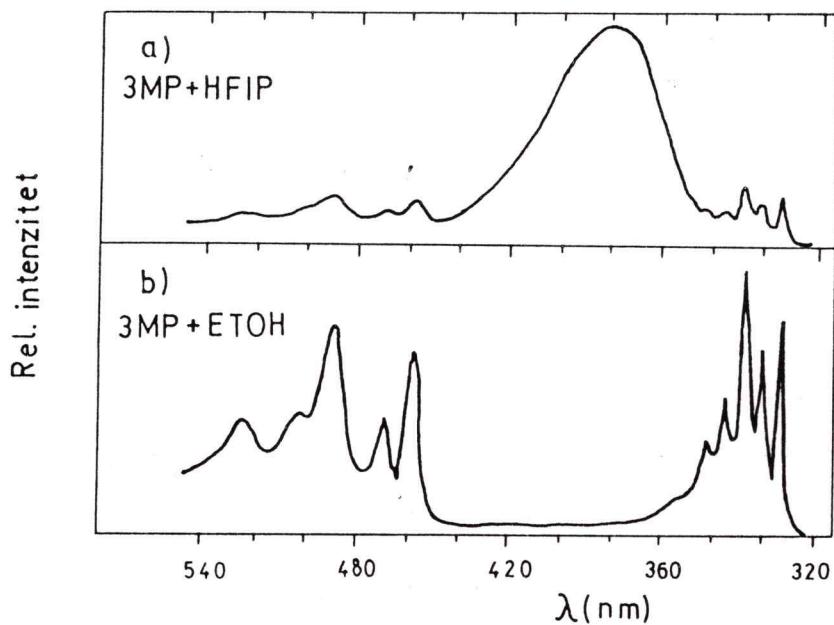
U kiselim sredinama (za pK manje od 5 [42]) protoniranjem azota

kod molekula hinolina i metilhinolina dobija se katjon. Protoniranjem se intenzitet apsorpcije kod dugotalasne, oscilatorno strukturne apsorpcione trake 1L_b ($\pi\pi^*$) značajno smanjuje [37], dok kratkotalasna 1L_a ($\pi\pi^*$) apsorpciona traka povećava intenzitet i pomera se ka većim talasima, superponirajući se snažnije sa 1L_b trakom [8, 37]. Korišćenjem rastvarača sa vodoničnom vezom $n\pi^*$ singletna traka, jako malog inenziteta i prepokrivena trakama 1L_b i 1L_a , se pomera ka većim energijama (odnosno manjim talasnim dužinama) od 1L_b i 1L_a , $\pi\pi^*$ trake, reducirajući tako vibraciono sparivanje, prepoklapanje singletnih i tripletnih vibracionih nivoa. Promenom vibacionog sparivanja i snižavanjem $\pi\pi^*$ nivoa na najniži pobuđeni (fluorescentni) nivo intenzitet fluorescencije katjona se povećava, tako da on fluorescira u tečnim rastvorima čak i na sobnoj temperaturi.

Fluorescentni spektar na 77 K, koji je i po obliku i po položaju sličan spektru katjona (fluorescencija slična katjonskoj) su kod hinolina našli Ermolaev i Kotljar u rastvoru metiletera sa malim dodatkom (0.5-2%) metanola (ili drugih proton donora) [36]. Oni su pojavu okarakterizovali kao fotohemijski prenos protona u intermolekularnoj vodoničnoj vezi sa dimera alkohola na molekul hinolina, smatrajući da fluorescencija potiče od nastalog katjona. O'Donnell sa saradnicima [31] je odredio prilično veliko vreme gašenja ove fluorescencije u iznosu od 50 ms. Spektri fluorescencije slične katjonskoj metilhinolini u etanolu u tečnoj fazi su snimljeni [42, 112], ali nisu kao takvi identifikovani.

Anton i Moomaw su našli spektar fluorescencije slične katjonskoj kod hinolina i u staklu 3-metilpentana (3MP) sa malim dodatkom heksa-fluoroizopropanola (HFIP) na 77 K (slika 6.6.a) [32, 33], dok postojanje ovog spektra u rastvorima sa dodatkom etanola pa čak i u čistom (apsolutnom) etanolu na 77 K autori negiraju (slika 6.6.b). Spektar fluorescencije slične katjonskoj u rastvoru 3MP+HFIP je, po obliku, blizu položaju hinolinijumovog (katjon hinolina) spektra (otuda mu i naziv), sa malim pomeranjem ka nižim energijama [33]. Ekscitacioni spektri fluorescencije slične katjonskoj su strukturalni, u području apsorpcije molekula ($\lambda < 320$ nm), ali su vibracione trake šire i pokazu-

ju različit odnos intenziteta vibracionih traka nego kod molekula. Relativni odnos intenziteta fluorescencije slične katjonskoj i fluorescencije molekula je vremenski zavistan. Isti autori [33] su zbog identične ekscitacije hinolina u inertnim rastvaračima sa ekscitacijom fluorescencije slične katjonskoj u 3MP+HFIP zaključili da u osnovnom elektronском stanju u ovom rastvoru nema prenosa protona. Proton se



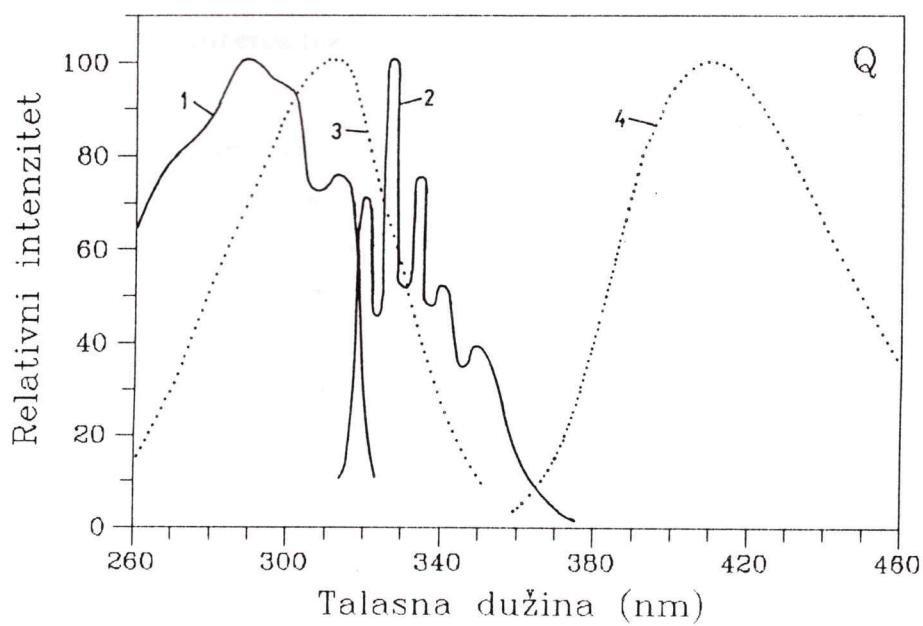
Slika 6.6. Spektar fluorescencije slične katjonskoj hinolima u rastvoru 3-metilpentana (3MP) sa malim dodatkom (~1%): a) heksafluoroizopropanola (HFIP) i b) etanola (ETOH) [33] na 77 K.

kontinualno rasporeduje duž vodonične veze između heterocikličnog azota i molekula rastvarača (HFIP), zadržajući svoj trenutni položaj prilikom zamrzavanja. Zbog pojednostavljenja, oni su ova zamrznuta stanja u staklu podelila na dve klase: "bliske" i "daleke" vodonične veze. Ovo razmatranje ne zahteva dvostruki minimum potencijalne krive u osnovnom elektronском stanju duž vodonične veze. Daleko vodonično vezani molekuli se pobuduju u vodonično vezano pobudeno stanje i emituju iz najnižeg 1L_b , $\pi\pi^*$ stanja strukturni fluorescentni spektar hinolina. Blisko vodonično vezani molekuli se pobuduju u blisko

vodonično vezano pobuđeno stanje, praćeno sa delimičnim ili potpunim prelaskom protona prema aromatičnom azotu. Drugim rečima potencijalna kriva sa dva minimuma mora postojati u pobuđenom stanju. Pošto ovako pobuđeni molekuli poseduju fluorescenciju a ne i fosforenciju, dolazi do brzog prelaza protona (za kraće vreme od vremena života pobuđenog fluorescentnog stanja) ili do fluorescencije. Katjonu slična vrsta fluorescira sa velikim kvantnim prinosom prelazeći na katjonu slično osnovno geometrijsko (Frank-Kondonovsko) stanje koje nije i minimum potencijalne energetske krive. Na kraju proton se otpusti i vraća se u svoju blisko vodonično vezanu (stabilniju) konfiguraciju.

Isti autori [32] odsustvo, ranije objavljene [36], fluorescencije slične katjonskoj na kompleksu etanol-heterocikl na 77 K objašnjavaju na osnovu slabe kiselosti etanola koji stvara slabu vodoničnu vezu sa azotom hinolina. Tako vodonično vezani kompleksi sa dugačkom vodoničnom vezom ili veza sa nepovoljnom geometrijom, dovodi do stvaranja jako široke ili visoke potencijalne barijere između kiseonikove (proton bliže kiseoniku) i azotove (proton bliže azotu) potencijalne jame u pobuđenom stanju. Barijera je verovatno visoka zbog dubine kiseonikove jame, tako da proton za vreme života pobuđenog stanja nije u mogućnosti da prede energetsku barijeru i fluorescencija slična katjonskoj ne postoji.

Ove zaključke su autori izveli iz snimljenih spektara ekscitacije i fluorescencije kod hinolina na temperaturi 77 K. Na slici 6.9. se vidi samo ekscitacija i fluorescencija molekula i katjona.



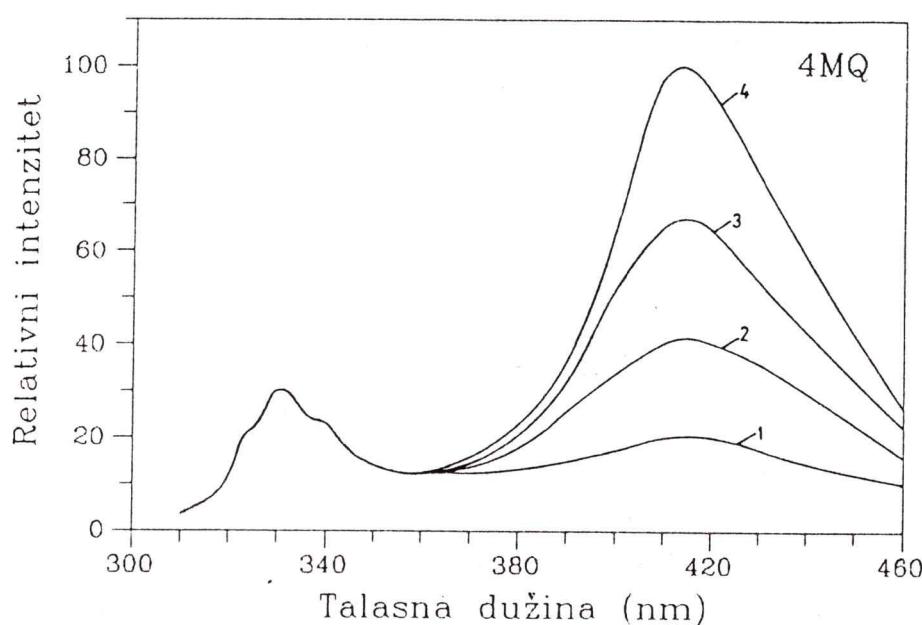
Slika 6.9. Spektri hinolina u etanolu na 77 K. Ekscitacioni spektar molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), ekscitacija (3) i fluorescencija katjona (4) [42].

6.3.1. Rezultati intermolekularnog prenosa protona

Predhodni autori su katjonu sličnu fluorescenciju kod hinolina ispitivali samo na fiksnim temperaturama (77 K). Ispitivanja ove pojave kod hinolina, 2-, 4-, 6-, 7- i 8-metilhinolina, uz opisane adaptacije na spektrofotometru, proširili smo i na temperature veće od temperature tečnog azota (77 K) u tečnoj fazi rastvora. Ispitivanja su vršena u čistom etanolskom rastvaraču zbog mogućnosti postizanja niskih temperatura rastvora u tečnom stanju (temperatura smrzavanja etanola je 156 K [28]). Pod ovakvim eksperimentalnim uslovima, na oko 170 K pri ekscitaciji u apsorpcionoj oblasti molekula ($\lambda < 320$ nm), javlja se i fluorescencija slična katjonskoj kod svih ispitivanih supstanci. Osvetljavanjem rastvora u apsorpcionoj oblasti molekula raste intenzitet fluorescencije slične katjonskoj do neke saturacije, što je prikazano na primeru 4MQ na slici 6.8. Porast intenziteta nove fluorescencije ukazuje na to, da se novi fluorescentni centar zadržava i u osnovnom stanju. Pošto se rastvori nalaze u tečnoj fazi, preovlađava blisko vodonično vezani kompleks molekula rastvorka sa dimerom etanola (naime dokazano je [40] da se pri velikim koncentracijama etanol dimerizuje formirajući stabilniji oblik sa jačim proton-donorskim osobinama od monomera).

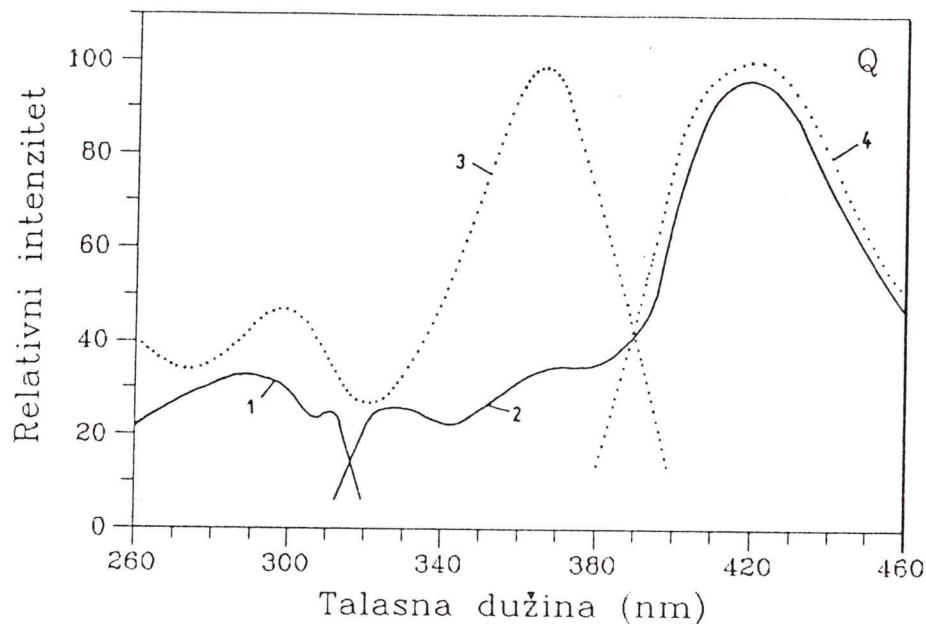
Ono što je jedinstveno kod ovakve eksperimentalne postavke je da se katjonu sličnoj fluorescenciji (dugotalasni deo krive 2 na slikama 6.9- 6.12) pridružuje odgovarajuća ogledalska ekscitacija iznad 320 nm (dugotalasni deo krive 3 na slikama 6.9-6.14). Sam proces nastajanja katjonu slične fluorescencije započinje ekscitacijom u apsorpcionoj oblasti molekula ($\lambda < 320$ nm). Tokom fotoprocresa ekscitacionoj traci se superponira i nova dugotalasna ekscitacija. Ova ekscitaciona traka ni po položaju ni po obliku ne odgovara ekscitaciji katjona supstance (prikazanog na slici 6.7 kriva 3), pokazujući da postoji kako slobodan tako i katjon vodonično vezan za rastvarač, kao fluorescentni centar. Prestankom pobudivanja molekula dolazi do postepene konverzije novog fluorescentnog centra u molekul. Pobudivanjem u dugotalasnoj apsorpci-

onoj oblast ($\lambda > 320$ nm) se dobija čista fluorescencija slična katjonskoj (krive 4 na slikama 6.9-6.14). Ovo nesumnjivo potvrđuje da ova dugotalasna ekscitaciona traka pripada samom vezanom katjonu. U tabeli VI.I. su sumarno dati podaci o položajima maksimuma ekscitacionih i fluorescentnih spektara ispitivanih supstanci, u etanolskim rastvorima na 170 K, kod molekula, katjonu slične fluorescencije i katjona. Iz tabele se može videti da su položaji fluorescentnih spektara ove dve forme dosta podudarne, dok su ekscitacioni spektri katjonu slične forme pomereni ka većim talasnim dužinama u odnosu na položaj eksitacije katjona (orientaciona vrednost pomeranja je 40 nm).

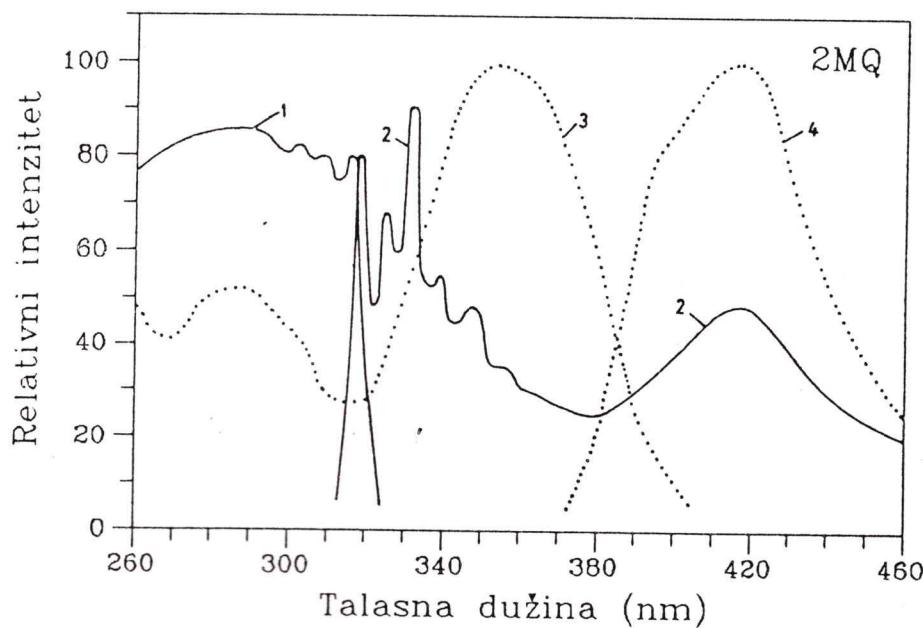


Slika 6.8. Vremenska zavisnost fluorescencije 4MQ u etanolu na 170 K. Spektri su snimljeni posle 1) 10 s, 2) 30 s, 3) 120 s i 4) 600 s osvetljavanja rastvora u apsorpcionoj oblasti molekula.

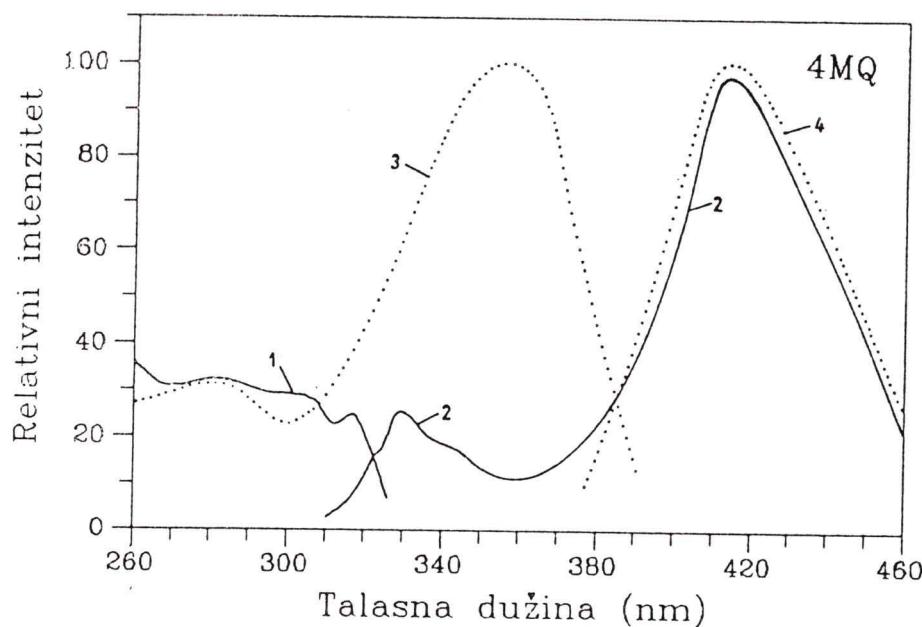
Brzo hlađenje rastvora ispitivanih jedinjenja na 77 K je potvrdilo ranija istraživanja o nepostojanju fotoprocesa u nepolarnim [31, 32, 33] rastvaračima i etanolskom rastvoru [36]. Međutim, kada se etanolski rastvor, u kojem je prethodno izvršen fotoproces u tečnoj fazi, zamrzne dok još nije izvršena konverzija vodonično vezanog



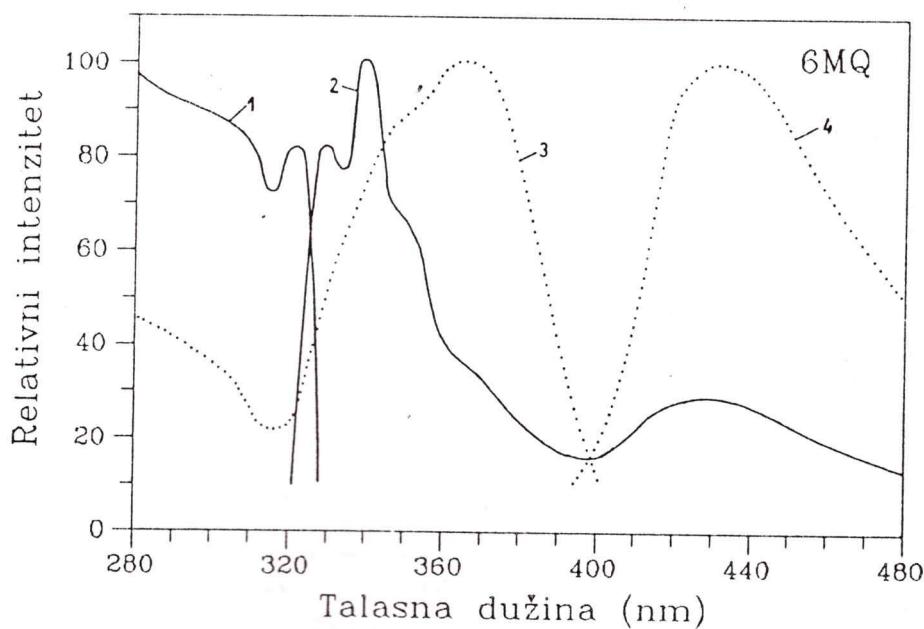
Slika 6.9. Spektri hinolina u etanolu na 170 K. Ekscitacioni spektor molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), fluorescencija slična katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).



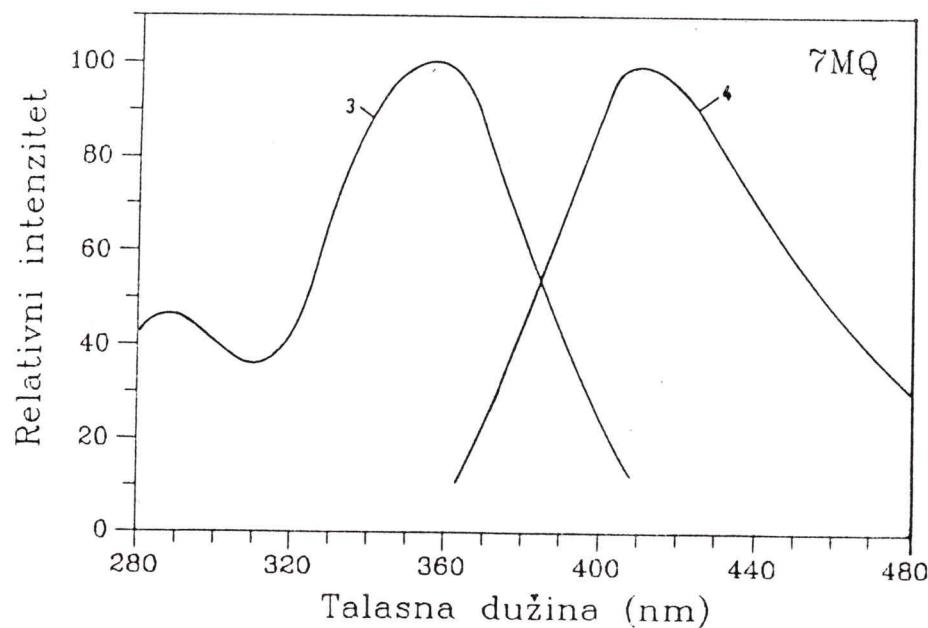
Slika 6.10. Spektri 2-metilhinolina u etanolu na 170 K. Ekscitacioni spektor molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), fluorescencija slična katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).



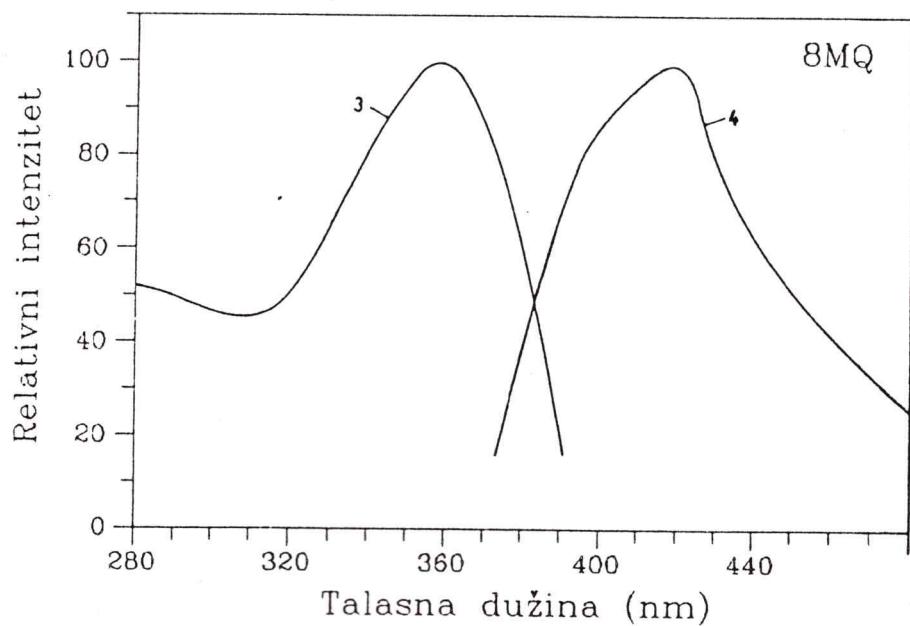
Slika 6.11. Spektri 4-metilhinolina u etanolu na 170 K. Ekscitacioni spektar molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), fluorescencija slična katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).



Slika 6.12. Spektri 6-metilhinolina u etanolu na 170 K. Ekscitacioni spektar molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), fluorescencija slična katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).



Slika 6.13. Spektri 7-metilhinolina u etanolu na 170 K. Ekscitacioni spektar fluorescencije slične katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).



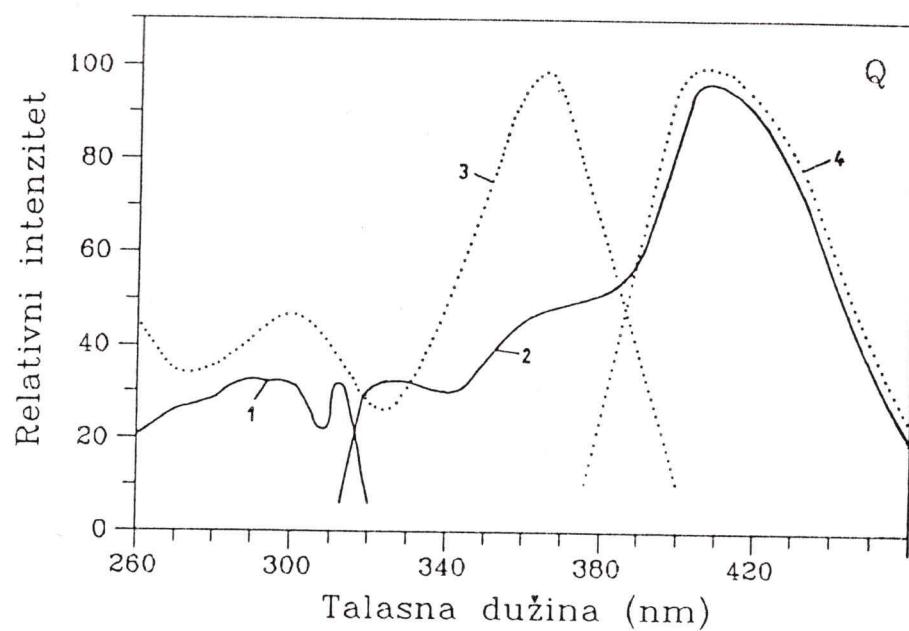
Slika 6.14. Spektri 8-metilhinolina u etanolu na 170 K. Ekscitacioni spektar fluorescencije slične katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).

katjona u vezani molekul, fotoproces se "zamrzava". U čvrstoj fazi (77 K) se excitacioni i fluorescentni spektri neznatno pomeraju u odnosu na iste u tečnoj fazi, ali molekulske spektri dobijaju u vibracionoj strukturi (što se normalno i očekuje) (krive 1 i 2 na slikama 6.15-6.18) dok su spektri fluorescencije slične katjonskoj nestrukturni (krive 3 i 4 na slikama 6.14-6.17). Proton ostaje zarobjen u položaju kojem se našao u trenutku brzog zamrzavanja, tako da je u zamrznutom rastvoru fotoproces zaustavljen. Da zaključimo: u ovim rastvorima postoji dva tipa hromofora: vodonično vezan katjon (proton bliže azotu) i vodonično vezan molekul (proton bliže kiseoniku).

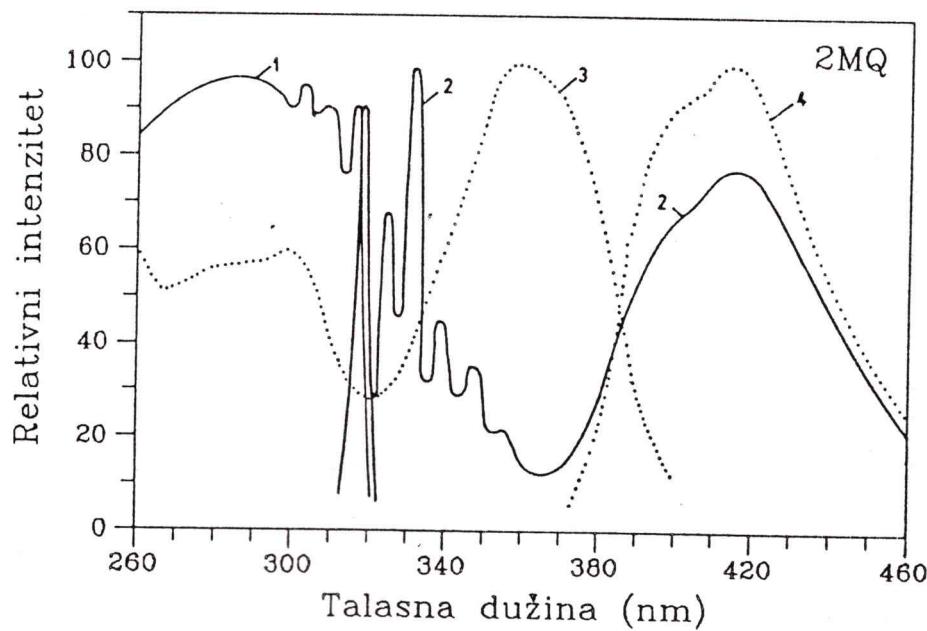
Tabela VI.I. Maksimumi ekscitacionih i fluorescentnih spektara u etanolskim rastvorima ($\sim 10^{-3}$ mol/dm³) na temperaturi 170 K.

Supst.	λ_{\max} (nm)					
	molekul		katjonu slična		katjon	
	fluor.	eksc.	fluor.	eksc.	fluor.	eksc.
Q	327	312	422	367	409	315
2MQ	333	317	418	352	414	319
4MQ	330	316	413	356	410	315
6MQ	339	320	431	364	432	325
7MQ	334	322	410	358	425	313
8MQ	342	320	408	358	421	315

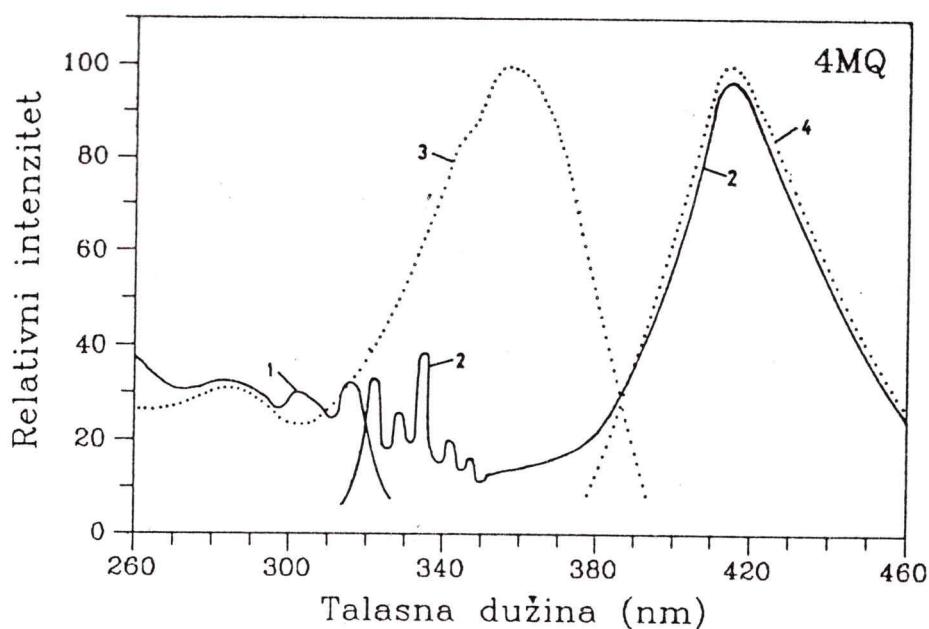
Dalje je izučavana zavisnost fluorescencije slične katjonskoj ispitivanih molekula u tečnoj fazi u etanolskom rastvoru u funkciji od temperature. Porast temperature dovodi do promene intenziteta molekulske i katjonu slične fluorescencije i gubi se vibraciona struktura eksitacionih i fluorescentnih spektara molekula. Slike 6.19 i 6.20 prikazuju fluorescentne spekture 2MQ i 4MQ u etanolskom rastvoru pri pobuđivanju u apsorpcionoj oblasti molekula na različitim temperaturama (170, 210 i 250 K). Sa porastom temperature absolutni intenzitet katjonu slične i molekulske fluorescencije opadaju, ali kod molekulske



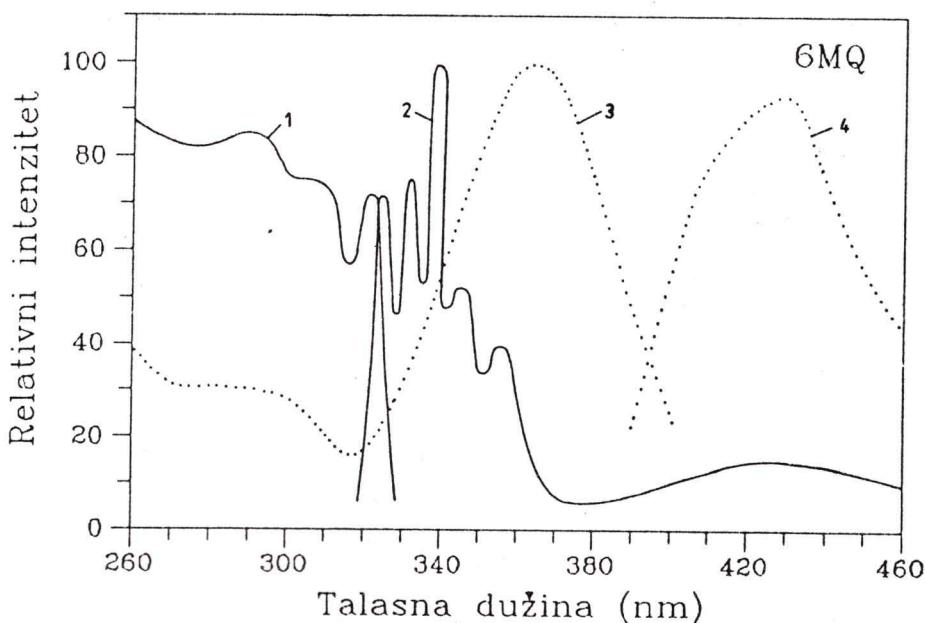
Slika 6.15. Spektri hinolina u etanolu na 77 K. Ekscitacioni spektar molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), fluorescencija slična katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).



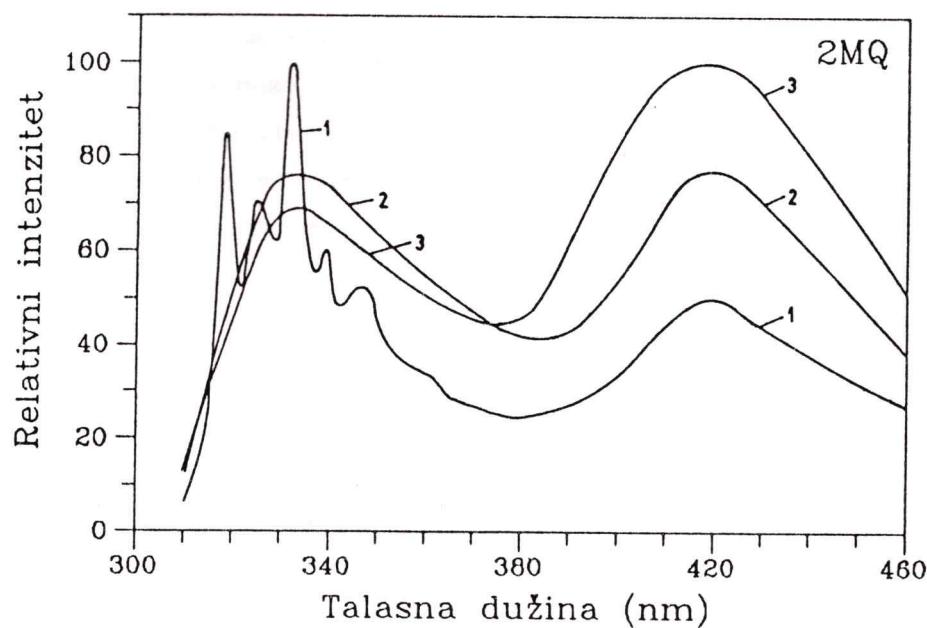
Slika 6.16. Spektri 2-metilhinolina u etanolu na 77 K. Ekscitacioni spektar molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), fluorescencija slična katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).



Slika 6.17. Spektri 4-metilhinolina u etanolu na 77 K. Ekscitacioni spektar molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), fluorescencija slična katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).

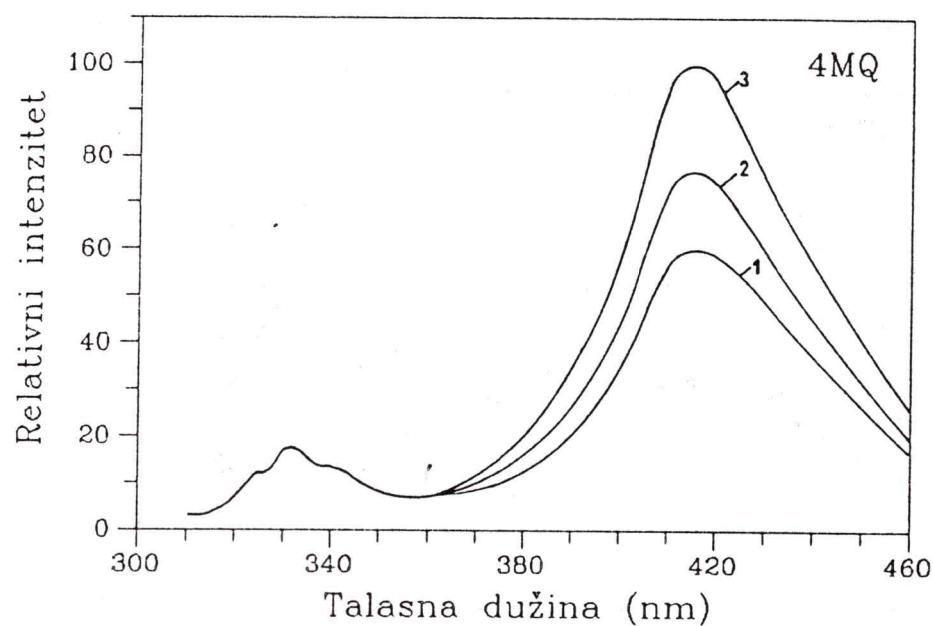


Slika 6.18. Spektri 6-metilhinolina u etanolu na 77 K. Ekscitacioni spektar molekula (1) i njemu odgovarajuća fluorescencija (2), fluorescencija slična katjonskoj (4) i njena ekscitacija (3).



Slika 6.19. Fluorescentni spektri molekula i fluorescencije slične katjonskoj 2MQ u etanolu na raznim temperaturama.

1) 170 K, 2) 210 K i 3) 250 K.



Slika 6.20. Fluorescentni spektri molekula i fluorescencije slične katjonskoj 4MQ u etanolu na raznim temperaturama.

1) 170 K, 2) 210 K i 3) 250 K.

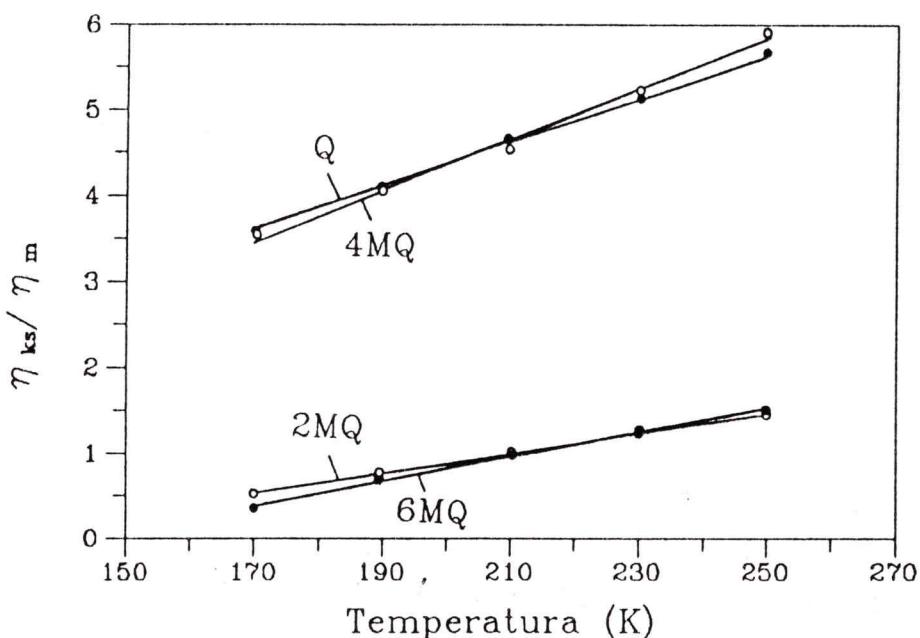
fluorescencije pad je brži. Zbog toga odnos intenziteta fluorescencije slične katjonskoj i molekulske fluorescencije raste sa temperaturom. Promena odnosa maksimuma fluorescencije slične katjonskoj i fluorescencije molekula ispitivanih supstanci pri saturaciji fotoprocesa u funkciji temperature se vidi na slici 6.21 a podaci su sumirani u tabeli VI.II. Podaci za 7MQ i 8MQ nisu dati, jer je kod ovih molekula fotoprocес toliko slab da je pri saturaciji intenzitet fluorescencije slične katjonskoj ispod 5% molekulske fluorescencije.

Tabela VI.II. Odnos kvantnih prinosa fluorescencije slične katjonskoj (η_{ks}) i molekulske fluorescencije (η_m) u etanolskom rastvoru na različitim temperaturama.

Supstanca	η_{ks}/η_m				
	(170 K)	(190 K)	(210 K)	(230 K)	(250 K)
Q	3.60	4.05	4.60	5.10	5.70
2MQ	0.50	0.75	1.00	1.20	1.45
4MQ	3.50	4.00	4.50	5.20	5.90
6MQ	0.35	0.65	0.95	1.25	1.50

Sama pojava ekscitacione trake, koja odgovara katjonu sličnoj fluorescenciji, navodi na zaključak da prethodna saznanja o ovim supstancama treba izmeniti. Treba naime predpostaviti postojanje dvostrukog energetskog minimuma potencijalne krive fluorescentnog molekula i u osnovnom a ne samo u pobuđenom elektronском stanju duž vodonične veze između heterocikličnog azota i kiseonika hidroksilne grupe dimera etanola. Monomer etanola je veoma slaba kiselina ($pK_\alpha \approx 17$), dok dimer poseduje jača proton-donorska svojstva, tj. on je jača kiselina od monomera [36] (verovatno $pK \approx 7-9$). Sa druge strane fluorescentni molekuli su u osnovnom stanju slabe baze sa konstantom ravnoreže pK oko 5. Zato u osnovnom stanju potencijalna jama za položaj protona bliže atomu kiseonika je nešto dublja u odnosu na jamu bliže heterocikličnom azotu. U pobuđenom stanju proton-akceptorska moć

molekula rastvorka je znatno jača nego u osnovnom, za ispitivane supstance je nađeno da pK^* iznosi oko 12 [42]. One su dakle jače baze nego što je kiselost dimera. Otuda je potencijalni minimum u pobuđenom stanju za položaj protona bliže heterocikličnom azotu niži. Sama potencijalna kriva se približno može shvatiti kao superpozicija dve potencijalne jame duž veze između atoma azota i kiseonika: potencijalne jame u osnovnom i pobudjenom elektronском stanju molekula (za

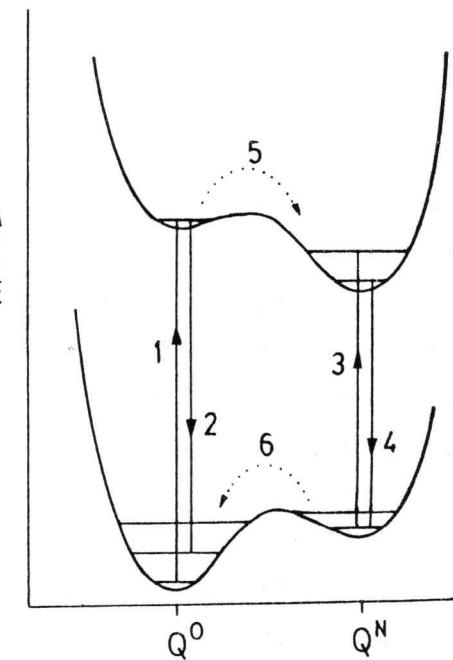


Slika 6.21. Odnos kvantnih prinosa fluorescencije sličnog katjonskoj i molekula u etanolskom rastvoru na različitim temperaturama.

položaj protona bliže kiseoniku) i katjona (za položaj protona bliže azotu). Geometrijski i energetski odnos, kao i perturbacije položaja jama usled postojanja interakcije i sa dalnjim atomom, u mnogome zavisi od okruženja atoma azota, tj. od same konfiguracije molekula. Prema obliku apsorpcionih i fluorescentnih traka molekula [41 str. 302] grubo se može zaključiti da se geometrijski položaji minimuma potencijalnih krivih u osnovnom i prvom pobuđenom elektronском stanju za položaj protona bliže kiseoniku skoro poklapaju. U slučaju kada je

proton bliže azotu, prema obliku i na osnovu već napomenute pomerenosnosti ekscitacionih maksimuma katjona slične forme u odnosu na katjon, može se naslutiti pomerenosnost između minimuma u oba stanja (verovatno se u pobuđenom stanju jama pomera ka azotu). Šema potencijalne krive vodonično vezanog molekula sa molekulom rastvarača u osnovnom i pobuđenom elektronskom stanju je data na slici 6.22. Na slici je sa Q^0 i Q^N obeleženi položaji potencijalnih minimuma duž veze između azota i kiseonika, što ujedno predstavlja najverovatniji položaj protona u jami bliže kiseoniku ili azotu. Obeleženi prelazi na slici 6.22. su: 1-ekscitacija i 2-fluorescencija molekula, 3-ekscitacija i 4-fluorescencija slična katjonskoj, 5-prenos protona od kiseonika ka azotu duž vodonične veze u fotoprocesu u pobuđenjem elektronskom stanju i 6-prenos protona od azota ka kiseoniku odnosno konverzija vezanog katjona u vezani molekul u osnovnom stanju.

Slika 6.22. Šema potencijalne krive u osnovnom i prvom pobuđenom elektronskom stanju duž vodonične veze između heterocikličnog azota molekula i kiseonika dimera etanola.



Opisanim dijagramom na slici 6.22. sada se mogu objasniti svi procesi vezani za apsorpciju i fluorescenciju hinolina i metilhinolina. Pri temperaturi rastvora 170 K u osnovnom stanju molekula proton je uz kiseonik i pobuđivanjem imamo prelaz (1)- apsorpcija molekula. Ako proton ne promeni položaj dolazi do prelaza (2)- fluorescencija

molekula. U slučaju da proton u pobudenom stanju prede ka azotu, prelaz (5), dolazi do prelaza (3)- fluorescencija slična katjonskoj. U osnovnom stanju proton može ostati uz azot (vezani katjon) i doći do prelaza (4)- apsorpcija slična katjonskoj. Ukoliko proton u osnovnom stanju u prelazu (6) pride kiseoniku dobijamo vezani molekul, ciklus je zatvoren i fotoproces kreće od početka.

Pri temperaturi rastvora 77 K prenos protona je "zamrznut", tako da prelazi (5) i (6) postaju malo verovatni, što omogućuje posmatranje čistih spektara vezanog molekula i vezanog ktiona. Objasnjenje ovog "zamrzavanja" dao je Kasha [102] na osnovu povećavanja perturbacione barijere između dva energetska minimuma u čvrstoj fazi.

Kako izgled i položaj spektara ne trpi znatnu promenu u tečnoj fazi sa povećanjem temperature, može se zaključiti da se međusobni položaj atoma azota i kiseonika ne menjaju bitno sa temperaturom, to jest da temperatura ne utiče bitno na energije i međusobne položaje minimuma potencijalnih krivih. Ako se uporede odnosi intenziteta maksimuma fluorescencije slične katjonskoj i fluorescencije molekula na određenoj temperaturi (tabela VI.II.) uočljiv je velik uticaj geometrijskog položaja fluorescentno pasivne metil grupe na intenzitet fotoprocasa u pobudenom elektronском stanju. Vidi se da je za fotoprocес najpogodniji položaj metil grupe na mestu 4 (4MQ) i kod ove supstance se javlja fotoprocес kao kod hinolina. Kada je metil grupa najbliža vodoničnoj vezi (položaj 7 i 8) fluorescencija slična katjonskoj je jedva uočljiva. Isti uticaj ima metil grupa i na položaj ekscitacionih i fluorescentnih traka katjonu slične fluorescencije: najmanju talasnu dužinu maksimuma ima 4MQ (tabela VI.I) dok u ostalim položajima dolazi do pomeranja spektara ka većim talasnim dužinama. Analizirajući promene odnosa maksimuma fluorescencije slične katjonskoj i fluorescencije molekula ispitivanih supstanci u funkciji temperature (slika 6.21) vidi se da relativni intenzitet fluorescencije katjonu slične forme u odnosu na intenzitet molekula raste sa temperaturom. Kako ovi molekuli na sobnoj temperaturi slabo fluoresciraju, isto tako slaba fluorescencija se može pripisati katjonu sličnoj formi. Međutim, to ne znači da katjonu slična forma (tj. vezani

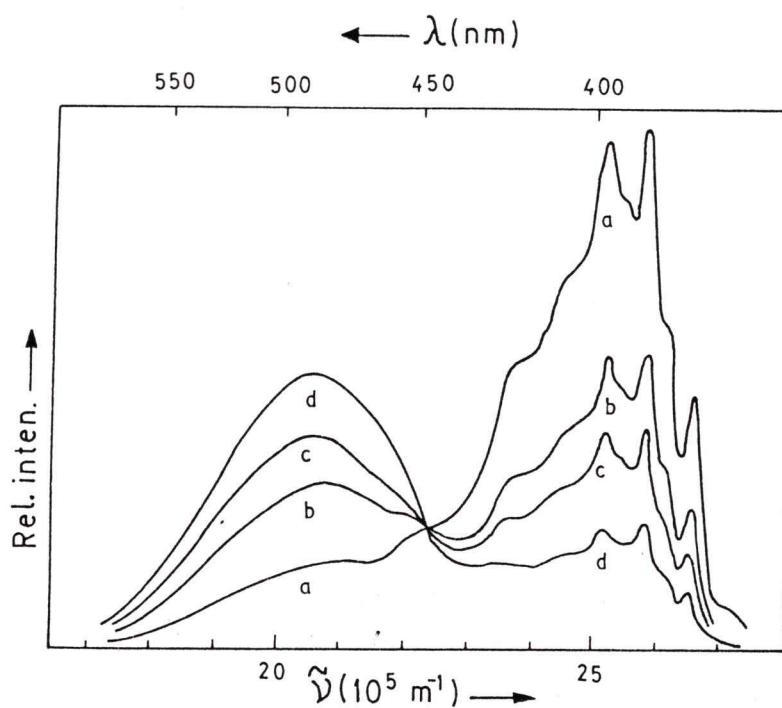
katjon) nestaje na višim temperaturama, fotoproces se odigrava i na tim temperaturama ali preovladavaju neradiacioni procesi (zbog pojačanog singlet-singlet gašenja) koji smanjuje fluorescenciju i katjonu slične forme.

Prenos protona u inter- i intramolekularnoj vodoničnoj vezi predstavlja specifičnu interakciju koja se odigrava za vreme života pobuđenog molekula. Promene koje se usled pobuđivanja dešavaju daju molekulima potpuno nove fizičke i hemijske karakteristike. Izučavanje ovih interakcija je kao rezultat omogućilo pored ostalog i konstrukciju proton-transfer lasera i razjasnilo neke transportne procese na nivou ćelija u molekularnoj biologiji i biofizici.

7. FLUORESCENCIJA EKSCIMERA

7.1. Nastajanje i osobine fluorescencije ekscimera

Prvi put je fluorescencija ekscimera pronađena od strane Förster-a i Kasper-a kod pirena u etanolu [67] i benzolu [74] (slika 7.1). Znalo se da piren poseduje fluorescentnu traku sa izrazito oscilatornom strukturu sa maksimumom negde na 388 nm (kratkotalasna traka na slici 7.1). Prilikom ispitivanja zavisnosti fluorescencije od koncentracije

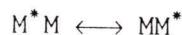


Slika 7.1. Fluorescencija pirena u n-heptanu na sobnoj temperaturi pri koncentracijama pirena od a) $5 \cdot 10^{-5}$, b) $1.8 \cdot 10^{-4}$, c) $3.1 \cdot 10^{-4}$ i d) $7 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ [75].

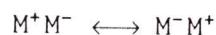
pirena, pri većim koncentracijama molekula pojavila se još jedna fluorescentna traka sa dugotalasne strane spektra molekula sa maksimumom na oko 487 nm. Ova traka je bez oscilatorne strukture i njen

intenzitet se povećava sa povećanjem koncentracije pirena u etanolu. Kako se pri tome apsorpcioni spektar ne menja, autori su zaključili da se u pobuđenom stanju stvara jedan novi centar fluorescencije pri višim koncentracijama, sastavljen od pobudenog i nepobudenog molekula i da je taj kompleks odgovoran za dugotalasnu fluorescenciju. Pošto se ovaj kompleks javlja samo u pobuđenom elektronском stanju dobio je ime ekscimer. Kasnije je pokazano da se i kod većine fluorescentnih supstanci ova pojava ispoljava. Osnovna karakteristika fluorescencije ekscimera je linearна зависност njegovog intenziteta od koncentracije, prema kojem se ovaj proces i prepoznaće.

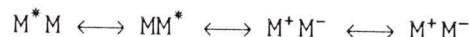
Stvaranje ekscimera je specifična reakcija koja se odigrava samo u pobuđenom elektronском stanju. Ona se zapaža na velikim koncentracijama molekula rastvorka, kada je velika verovatnoća da pobudeni monomer (M^*) za vreme života pobuđenog stanja interaguje sa nepobudеним molekulom (M). Kada se molekul monomera dovede u pobudeno stanje po pravilu dolazi do pojačanja kohezione sile prema ostalim nepobudenim monomerima. Tip interakcije [75] u mnogome zavisi od vrste i karaktera molekula rastvorka i može biti rezonantni hibrid sa uniformnom distribucijom ekscitacione energije na obe komponente [67]



ili rezonantni hibrid sa uniformnom distribucijom stanja i sa prenosom nanelektrisanja [76, 78]



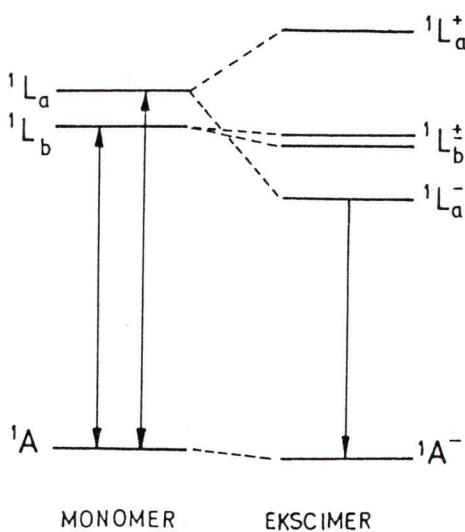
ali u najvećem broju slučaja planarnih molekula semiempirički kvantno-mehanički račun daje najbolje rezultate položaja ekscimerske trake pri kombinovanom uniformno pobuđenom i nanelektrisanom rezonantnom kompleksu [77]



Emisijom ekscimera dobija se ekscimer u osnovnom stanju, koji je nestabilan i već je termičko kretanje dovoljno da razgradi vezu između dva molekula.

Fluorescencija ekscimera hinolina je ispitivana ranije [80].

Autori su upoređujući pomeranje spektara ekscimera prema monomeru hinolina sa pomeranjem kod naftalina zaključili da se i kod ovog molekula može očekivati da se ekscimersko stanje stabilizuje primarno rezonantnom interakcijom elektronskih sistema molekula sa prenosom nanelektrisanja. Kod ovakvog rezonantnog kompleksa pobuđena 1L_b i 1L_a $\pi\pi^*$ stanja monomera čine kod ekscimera dva pobuđena stanja sa različitim pomeranjem energije termova [97]. Zbog male veličine orbitalnog momenta 1L_b nivoa cepanje ovog energetskog nivoa u ekscimeru je malo, dok je kod 1L_a nivoa razlika između dva nastala ekscimerska nivoa izrazito velika (slika 7.2). Pošto su 1L_b i 1L_a

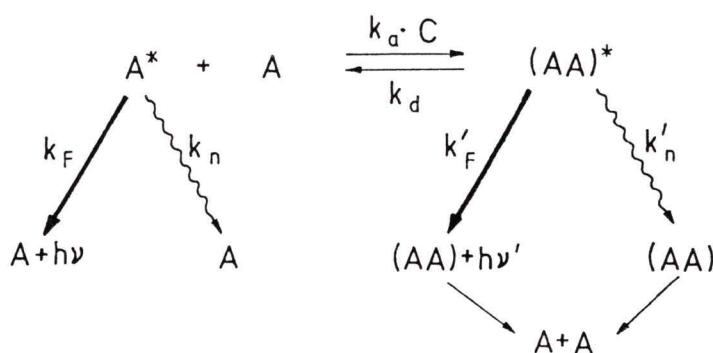


Slika 7.2. Termska šema molekula monomera i njegovog ekscimera

nivoi monomera bliski zbog velikog pomeranja 1L_a nivoa pri cepanju ovog nivoa na viši ${}^1L_a^+$ podnivo (paralelni orbitalni momenti monomera) i niži ${}^1L_a^-$ podnivo (antiparalelni orbitalni momenti monomera, tj. orbitalni moment ekscimera je nula), ovaj poslednji postaje i najniži energetski nivo kod pobudenog ekscimera (slika 7.2). Kod simetričnih molekula, kao što su ekscimeri nekih organskih boja, prelazi sa viših pobudnih energetskih nivoa od najnižeg pobudenog nivoa na osnovno stanje su zabranjeni [98]. Međutim kod molekula kod kojih je simetrija narušena orbitalni momenti nisu potpuno paralelni tako da je verovatnoća prelaza sa ${}^1L_a^+$ podnivoa na osnovni za dve do tri reda veličine

veća nego kod simetričnog molekula. Zbog Frank-Kondonovog principa, pri fluorescenciji ekscimera, on iz osnovnog vibracionog nivoa najnižeg pobudenog elektronskog stanja (${}^1\text{L}_\text{a}^-$) prelazi u Frank-Kondonovo osnovno stanje ekscimera (obeleženo sa ${}^1\text{A}^-$ na slici 7.2.) koje je nestabilno i dolazi do razgradnje ekscimera na monomere.

Mogući procesi koji nastaju pri pobuđivanju velike koncentracije monomera su dati šematski na slici 7.3. [68]. Pobuđeni molekul može emisiono ili neemisiono da se dezaktivira ili da formira ekscimer.



Slika 7.3. Šema reakcije stvaranja i razgradnje ekscimera.

(\rightarrow normalne (adijabatske) reakcije bez promene postojećeg pobudenja, \longrightarrow emisioni procesi, \rightsquigarrow neemisioni (diabatske) degradacioni procesi)

Ekscimer može da se razgradi ili da se emisiono ili neemisiono vrati na osnovno stanje ekscimera odakle obavezno sledi razgradnja na monomere. Na slici su sa k obeležene verovatnoće određenih prelaza (koje su proporcionalne sa recipročnim vrednostima vremena života polaznih elektronskih stanja) i one označavaju: verovatnoće radiacione (k_F) i neradiacione (k_n) dezaktivacije monomera, verovatnoće asocijacija (k_a) (za jedinicu koncentracije) i degradacije (k_d) ekscimera, i verovatnoće radiacione (k'_F) i neradiacione (k'_n) dezaktivacije ekscimera. Ukoliko se sa I_{aps} obeleži broj apsorbovanih kvantova svetlosti u jedinici zapremine u jedinici vremena ($\text{einstein/dm}^3 \cdot \text{s}$), mogu se napisati jednačine koje opisuju vremensku promenu broja pobudenih monomera (ρ) i ekscimera (ρ')

$$\frac{d\rho}{dt} = I_{aps} - (k_F + k_n + k_a C) \rho + k_d \rho' \quad (7.1)$$

$$\frac{d\rho'}{dt} = - (k'_F + k'_n + k_d) \rho' + k_a C \rho \quad (7.2)$$

gde je sa C obeležena koncentracija monomera. Na osnovu definicije kvantnog prinosa fluorescencije [68]

$$\eta = k_F \int_0^\infty \rho(t) dt \quad (7.3)$$

uz početne uslove $\rho(0) = 1$, $\rho(\infty) = 0$, $\rho'(0) = 0$ i $\rho'(\infty) = 0$ mogu se izvesti jednačine za kvantne prinose monomera:

$$\eta = \frac{\frac{k_F}{k_F + k_n}}{1 + C \frac{k'_F + k'_n}{k_F + k_n} \left(\frac{k_a}{k'_F + k'_n + k_d} \right)} \quad (7.4)$$

i ekscimera:

$$\eta' = \frac{\frac{k'_F}{k'_F + k'_n}}{1 + \frac{1}{C} \frac{k_F + k_n}{k'_F + k'_n} \left(\frac{k'_F + k'_n + k_d}{k_a} \right)} \quad (7.5)$$

Ako u jednačinama (7.4) i (7.5) uvedemo sledeće obeleživanje: za maksimalni kvantni prinos monomera ($C \rightarrow 0$)

$$\eta_{max} = \frac{k_F}{k_F + k_n} \quad (7.6)$$

maksimalni kvantni prinos ekscimera ($C \rightarrow \infty$)

$$\eta'_{max} = \frac{k'_F}{k'_F + k'_n} \quad (7.7)$$

i polukoncentraciju (koncentracija pri kojem monomer fluorescira sa upola manjim kvantnim prinosom od maksimalne)

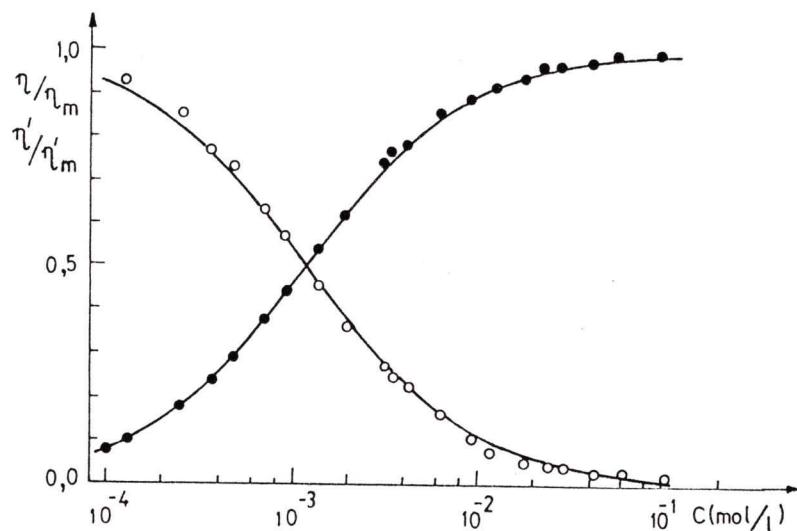
$$C_{1/2} = \frac{k_F + k_n}{k'_F + k'_n} \left(\frac{k'_F + k'_n + k_d}{k_a} \right) \quad (7.8)$$

dobijemo Stern-Volmer-ove jednačine [75]

$$\eta = \frac{\eta_{\max}}{1 + \frac{C}{C_{1/2}}} \quad (7.9)$$

$$\eta' = \frac{\eta'_{\max}}{1 + \frac{C_{1/2}}{C}} \quad (7.10)$$

Prikaz spektroskopske zavisnosti relativnog kvantnog prinosa monomera (η/η_{\max}) i ekscimera (η'/η'_{\max}) od koncentracije nalazimo na primeru pirena u benzenu [73] prikazanog na slici 7.4.



Slika 7.4. Zavisnost relativnog kvantnog prinosa monomera (○) i ekscimera (●) od koncentracije monomera kod pirena u benzenu (T=293 K, $C_{1/2} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) [73].

Na osnovu jednačina (7.9) i (7.10) može se izvesti jednačina za odnos kvantnih prinosa fluorescencije ekscimera i monomera [79]

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{\eta'_{\max}}{\eta_{\max}} \frac{C}{C_{1/2}} = \frac{k'_F k_a}{k_F (k'_F + k'_n + k_d)} C = K \cdot C \quad (7.11)$$

Ova linearna veza između relativnog kvantnog prinosa ekscimera prema monomeru od koncentracije monomera je na neki način, kako je već

rečeno, i merilo za prepoznavanje fluorescencije ekscimera. Jedan primer za promenu odnosa intenziteta spektra monomera i ekscimera je ilustrovana i na slici 7.1. Na slici se primećuje i još jedna osobina fluorescencije ekscimera, karakteristična za preobražajne procese, a to je izobestična (izoemisivna, izostilbična) tačka.

7.2. Rezultati

Ispitivali smo fluorescenciju ekscimera kod 4- i 8-metilhinolina u etanolu [99]. Pošto ispitivani molekuli slabo fluoresciraju na sobnoj temperaturi merenja su vršena na nižim temperaturama na kojima je rastvor još uvek u tečnoj fazi. Prilikom ispitivanja temperaturske zavisnosti ekscimerske fluorescencije utvrđeno je da niža temperatura više pogoduje ovom vidu fluorescencije, tako da je za radnu temperaturu izabrana temperatura od 170 K. Koncentracije uzoraka menjane su u rasponu od 10^{-3} do 0.25 mol/dm^3 . Ekscitaciona talasna dužina je kod svih merenja bila ista i iznosila 290 nm. Fluorescentni spektri 4- i 8-metilhinolina raznih koncentracija u etanolском rastvoru su prikazani na slikama 7.5. i 7.7. Spektri sadrže dve fluorescentne trake: strukturnu kratkotalasnu i nestruktturnu dugotalasnu. Kratkotalasna traka odgovara fluorescenciji monomera (prelaz sa osnovnih vibracionih nivoa ${}^1\text{L}_a$ i ${}^1\text{L}_b$ pobudnih elektronskih stanja na osnovno elektronsko ${}^1\text{A}$ stanje - slika 7.2.) i dugotalasnoj fluorescenciji ekscimera (pri prelazu sa osnovnog vibracionog nivoa pobuđenog ${}^1\text{L}_a^-$ elektronskog podnivoa ekscimera na osnovno Frank-Kondonovsko ${}^1\text{A}^-$ elektronsko stanje ekscimera). Talasni brojevi položaja maksimuma fluorescentnih traka molekula i ekscimera ispitivanih supstanci se nalazi u tabeli VII.I. uporedo sa istim veličinama kod hinolina [80]. Spektralno pomeranje maksimuma ekscimerske fluorescencije u odnosu na fluorescenciju molekula je dosta veliko i iznosi $6.8 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ za 4MQ i $6.5 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ za 8MQ, što su generalno gledajući karakteristične vrednosti pomeranja ekscimerskih spektara [79, 100]. Poseban problem kod snimanja spektra ekscimera 4MQ u etanolu na niskim koncentracijama monomera je pričinjava flaorencija slična katjonskoj opisana u predhodnoj glavi,

koja je po položaju veoma bliska fluorescenciji ekscimera i na ovoj temperaturi ispitivanja se javlja sa velikim kvantnim prinosom fluorescencije. Ukoliko se ne vodi dovoljno računa o eksperimentalnim uslovima (prvenstveno o talasnoj dužini pobudivanja i dužini vremena osvetljavanja) katjonu slična fluorescencija ne samo da je konkurentna fluorescenciji ekscimera već je i prevazilazi.

Tabela VII.I. Podaci o fluorescentnim spektarima molekula i ekscimera 4- i 8-metilhinolina u etanolu na 170 K. ($\tilde{\nu}_m$ i $\tilde{\nu}_d$ su talasni brojevi maksimuma fluorescencije monomera i ekscimera respektivno, η'_max/η_max odnos maksimuma kvantnih prinosa fluorescencije ekscimer-monomer)

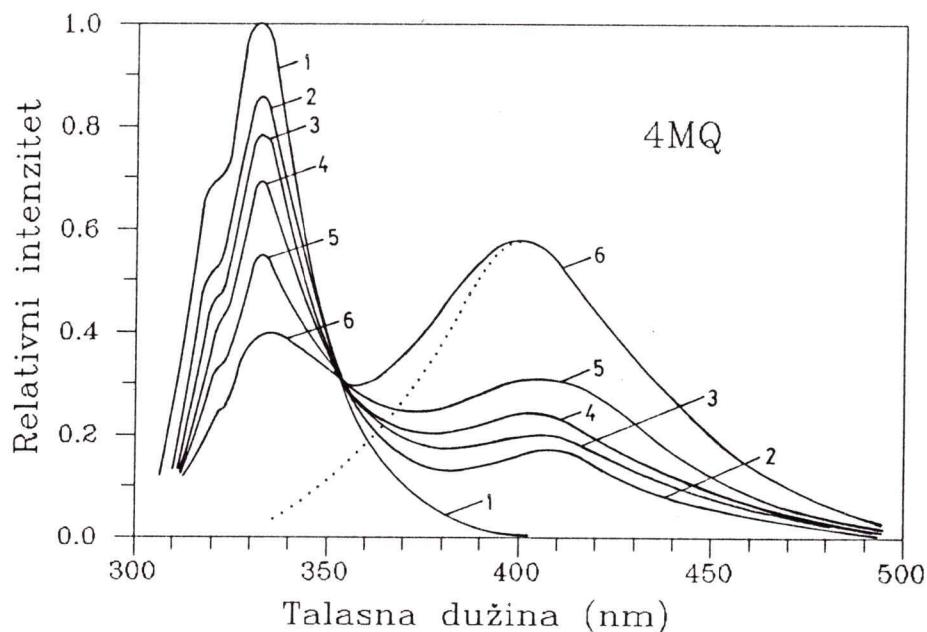
Supstanca	$\tilde{\nu}_m$	$\tilde{\nu}_d$	$\tilde{\nu}_m - \tilde{\nu}_d$	$C_{1/2}$ (mol/l)	K (mol ⁻¹)	$\frac{\eta'_max}{\eta_max}$
	(10 ⁵ m ⁻¹)					
4MQ	31.3	24.5	6.8	0.220	2.80	0.62
8MQ	31.1	24.6	6.5	0.179	2.28	0.41
Q 80	31.7	25.0	6.7	0.214	2.33	0.50

Odnos kvantnih prinosa ekscimer-monomer prema jednačini (7.11) treba da je linearna funkcija koncentracije. To pokazuju i eksperimentalni rezultati prikazani na slici 7.6. za 4MQ i 7.8. za 8MQ. Eksperimentalne prave su povučene metodom najmanjih kvadrata. Na osnovu ovih prava su određeni koeficijenti pravaca, koji po jednačini (7.11) odgovaraju koeficijentima K (tabela VII.I.). Takođe je odredena polukoncentracija $C_{1/2}$ i odnos maksimuma kvantnih prinosa fluorescencije ekscimer-monomer.

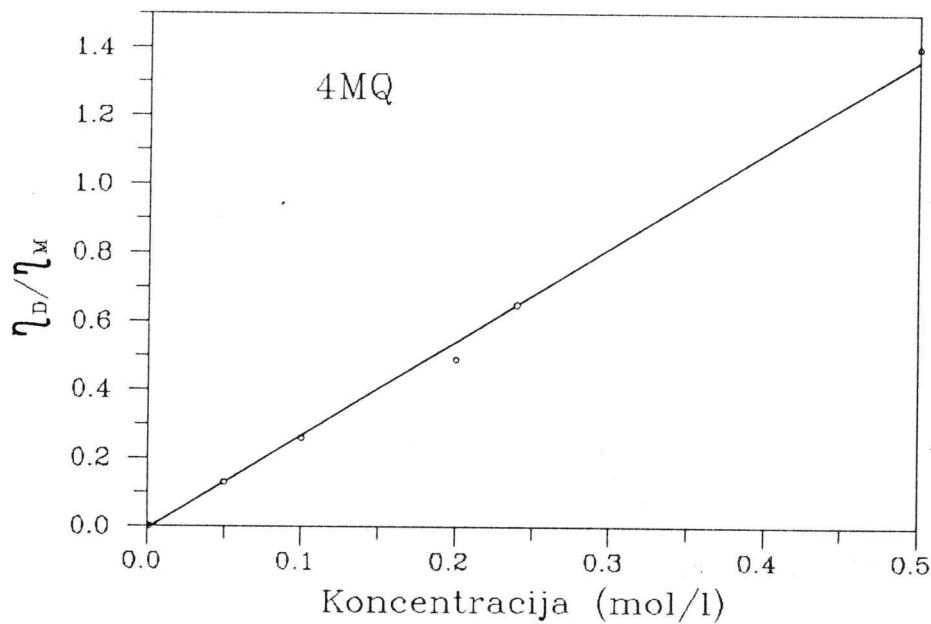
Geometrijski gledano 4- i 8-metilhinolin su dve supstance sa suprotnim položajima metil grupe. Iako metil grupe same ne učestvuju u fluorescenciji molekula, njihovo prisustvo u zavisnosti od njihovog položaja menja u manjoj meri energije orbitala. Ako se uporede fluorescentne karakteristike monomera i ekscimera metilhinolina sa hinolonom vidi se da metil grupa dovodi do malog crvenog pomeranja spektra

fluorescencije i monomera i ekscimera u odnosu na hinolin. Slično je i sa ostalim parametrima.

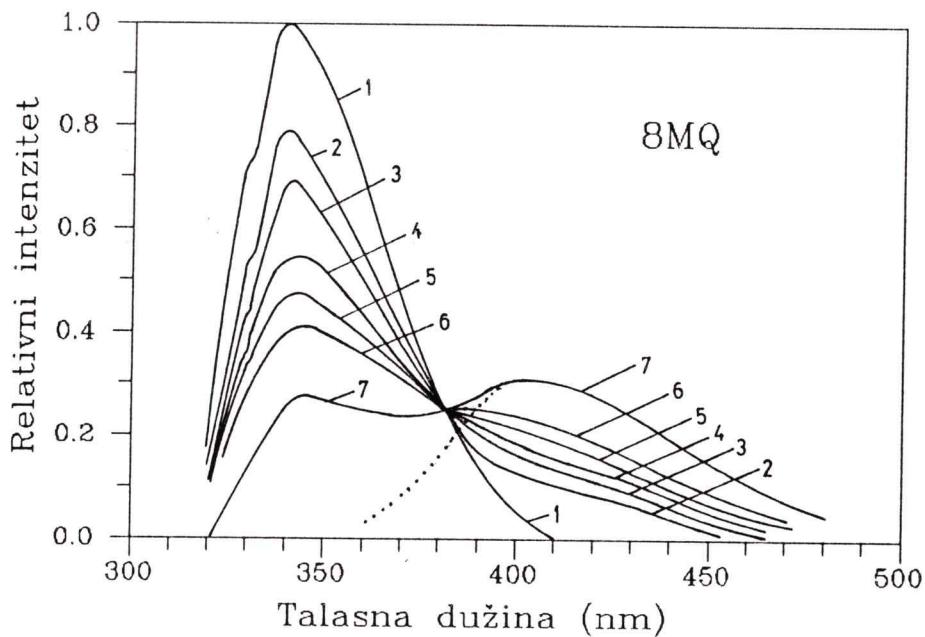
Ekscimeri možda najbolje demonstriraju koliko se menjaju osobine molekula u pobudenom stanju. Promene su toliko velike, da se čak i inertni gasovi u ovom stanju aktiviraju vezujući se za halogene atome dajući ekscimere inertnih halogenida, koji su već upotrebljene kao radne supstance u veoma atraktivnim ekscimerskim laserima u širokom opsegu talasnih dužina zračenja. Ekscimeri zato predstavljaju dobru osnovu za laku realizaciju ekscimerskog lasera sa samo dva energetska nivoa, čija je upotreba u medicini svakodnevna. Drugi aspekt ispitivanja ekscimera se ogleda u poznavanju pojava koja rezultiraju stvaranje energetski stabilnije forme u pobudenom stanju na mestima povećane koncentracije molekula rastvorka u tečnim, pa otuda i u biološkim sredinama.



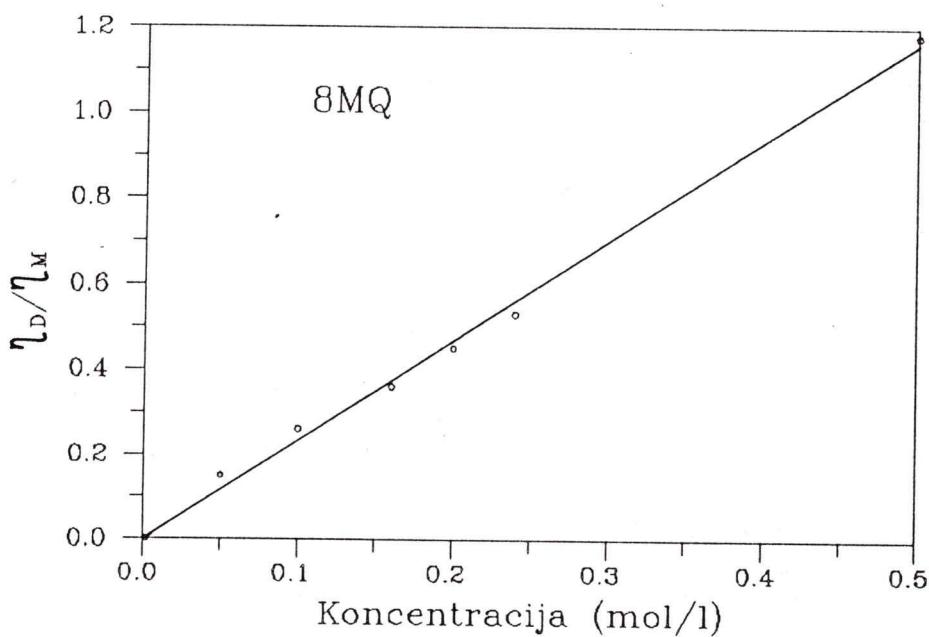
Slika 7.5. Fluorescentni spektri 4-metilhinolina u etanolu na 170 K. Koncentracije rastvora su: 1) $1.1 \cdot 10^{-3}$, 2) 0.05, 3) 0.1, 4) 0.2, 5) 0.24 i 6) 0.5 mol/dm³.



Slika 7.6. Odnos kvantnih prinosa ekscimer-monomer kod 4-metilhinolina u etanolu na 170 K.



Slika 7.7. Fluorescentni spektri 8-metilhinolina u etanolu na 170 K. Koncentracije rastvora su: 1) $1.1 \cdot 10^{-3}$, 2) 0.05, 3) 0.1, 4) 0.15, 5) 0.2, 6) 0.25 i 7) 0.5 mol/dm^3 .



Slika 7.8. Odnos kvantnih prinosa eksimer-monomer kod 8-metilhinolina u etanolu na 170 K.

8. ZAKLJUČAK

U ovom magistarskom radu prikazana su spektroskopska ispitivanja nekih fizičkih parametara odabralih n-heterocikličnih organskih jedinjenja. Ispitivane su neke specifičnosti implementiranih atoma azota na interakciju molekul-rastvarač (polarni i nepolarni), na stvaranje fotoprocesa u inter- i intramolekularnoj vodoničnoj vezi i stvaranje fotokompleksa (ekscimera) u pobudnom singletnom elektronskom stanju molekula. Sva istraživanja su vršena na bazi spektroskopskih ispitivanja fluorescentnih, ekscitacionih i apsorpcionih spektara u rastvorima na 77 K, sobnoj temperaturi ili sa adaptiranim spektrofotofluorimetrom u temperaturskom intervalu od 170 K do sobne temperature.

Na osnovu relativnih spektralnih pomeranja apsorpcionih i fluorescentnih spektara u dvokomponentnoj smeši rastvarača (n-heptan i n-butanol) na sobnoj temperaturi, prikazane su zavisnosti lokalne dielektrične konstante, stepena popune rastvaračke ljske u osnovnom i prvom pobudnom singletnom elektronskom stanju u zavisnosti od polarnosti rastvarača kod 1- i 5-aminoizohinolina i kinina. Na osnovu ranijih teoretskih saznanja funkcionalne zavisnosti između stepena popune rastvaračke ljske i molarnog udela polarnog rastvarača u dvokomponentnoj smeši rastvarača, nadene su srednje energije interakcije između molekula rastvorka i rastvarača i statistički broj molekula u rastvaračkoj ljsci. Primećeno je odstupanje eksperimentalnih rezultata od teoretskog oblika funkcionalne zavisnosti, te je predložena empirijska popravka rezultata. Na osnovu linearizovanog oblika zavisnosti relativnih pomaka apsorpcionih spektara molekula od molarnog udela polarnog rastvarača i geometrijske procene Onsagerovog radijusa deljstva odredene su vrednosti električnih dipolnih momenata u osnovnom stanju. Ove vrednosti su odredene na osnovu teoretskih saznanja, a zbog izvesnih odstupanja u spektralnim ponašanjima ispitivanih supstanci i na bazi određenih uvedenih korekcija. Na osnovu vrednosti električnih dipolnih momenta u osnovnom stanju, metodom različitog rastvarača odredeni su električni dipolni momenti molekula u prvom

pobuđenom elektronском singletnom (fluorescentnom) stanju, dipolni prelazni momenti kao i uglovi između električnih dipolnih momenata u osnovnom i pobuđenom stanju.

Dalje je ispitivana dvojna fluorescencija N,N'-di-saliciloil-1,2-etandiamina u vodenim rastvorima na sobnoj temperaturi i prikazan je fluorescentni spektar cviterijonske forme koja nastaje brzim unutrašnjim prenosom protona cis konformera u pobuđenom elektronском stanju. Praćen je i prenos protona duž intermolekularne veze "blisko" vodonično vezanih molekula hinolina i metilhinolina sa molekulima etanola, koji nastaje u fotoprocesu u pobuđenom elektronском stanju. Ovoj novoj, katjonu sličnoj, fluorescenciji pronađeni su pripadajući ekskluzioni spektri. Nastali spektri su objašnjeni na osnovu dvominimumske potencijalne krive interakcije molekula duž vodonične veze između aromatičnog azota hinolina (ili njegovog derivata) i kiseonika dimera etanola. Ispitivana je i temperaturska zavisnost katjonu slične fluorescencije na nižim temperaturama od sobne u tečnom stanju rastvarača etanola. Prikazan je linearni porast relativnog odnosa kvantnih prinosa fluorescencije slične katjonskoj i fluorescencije molekula u funkciji od temperature. Takođe je analiziran prinos dobijenog fotoprocesa u zavisnosti od položaja metil grupe ispitivanih hinolinskih derivata.

Na kraju je prikazano nastajanje stabilnih molekulske kompleksa u pobuđenom elektronском stanju (ekscimeri) kod 4- i 8-metilhinolina i nadeni su parametri karakteristični za fluorescenciju ekscimera (polukoncentracija, odnos maksimalnih kvantnih prinosa ekscimer-monomer) i utvrđena je velika podudarnost ovih parametara sa istim kod samog hinolina.

Molekuli sa ovakvim tipom molekulske orbitala, zbog navedenih osobina stvaranja fotoprocesa u pobuđenom stanju veoma su pogodna i za spektroskopsku indikaciju hemijskih veza sa ostalim molekulama. Ona mogu, na osnovu intenziteta fotoprocesa, da kvalitativno registruju obeležavanje drugih biološko specifičnih molekula. Jedina ograničavajuća okolnost primene je što se spektroskopska ispitivanja zbog slabe

fluorescencije molekula ne mogu pratiti na sobnoj temperaturi. Za ovo bi možda bili pogodni derivati hinolina koji na sobnoj temperaturi fluoresciraju, pod uslovom da ispoljavaju fotoproces sa proton-donorskim okruženjem.

Fotofizički procesi u pobudenom stanju, koji su nastali pri pobudivanju kao rezultat pojačane dipolne interakcije molekula sa okruženjem, su karakteristični kod ispitivanih molekula za protolitičke procese u mnogo kiselijim sredinama. Osobine ovih molekula su toliko povoljne, da se novonastala katjonu slična forma zadržava i u osnovnom stanju. Konstatacija slabo detektabilnog, ali ipak postojećeg, fotoprocesa u proton-donorskoj sredini (pa čak i u vodenoj) i na sobnoj temperaturi menja shvatanje nekih procesa u molekularnoj biologiji. Ovako pobuden molekul se ponaša kao katjon, tako da može izazvati drugačije hemijske reakcije od molekula. Možda odgovor na još nerazjašnjen mehanizam delovanja biostimulacije leži baš u ovakvim promenama u pobuđenom stanju u gradi enzima sličnih spektroskopskih osobina (nesimetrična delokalizovana π molekulska orbitala), koji zbog pretrpljenih promena menjaju kinetiku procesa u ćelijama. Stvoreni stabilni oksiradikali rastvarača u biološkim sredinama sa druge strane mogu izazvati destrukciju ili smanjen metabolizam ćelije. Limitirajući faktor primene ovih molekula kao fotosenzitivatora u fotodinamičkoj terapiji je apsorpciona oblast ovih molekula (mala dubina prodiranja kroz tkivo). Sa stanovišta spektroskopije, ovaj problem se može izbeći upotrebo N-derivata molekula sa prostorno većom zajedničkom molekulskom orbitalom.

Prikazana ispitivanja su pokazala neke mogućnosti optičke spektroskopije u izučavanju interakcija pobuđenih molekula sa rastvaračkim okruženjem, pokazujući do kako velikih promena može doći kod osobina molekula ako se oni dovedu u pobudeno elektronsko stanje. Nastajanje ovakvih promena zahteva podrobnija ispitivanja interakcije biomolekul-zračenje, zbog upoznavanja interakcije koja se javlja kod (sve intenzivnije) primene lasera u medicinskoj dijagnostici i terapiji.

KORIŠTENE OZNAKE

I	nuklearni spin
S	spin elektrona
p	električni dipolni moment izolovanog molekula u osnovnom elektronском stanju
p'	ukupni električni dipolni moment molekula u ravnoteži u rastvaračkom okruženju
p'_F	ukupni električni dipolni moment molekula u Franck-Condonovom stanju u rastvaračkom okruženju
p_o	električni dipolni moment u osnovnom elektronском stanju
p_e	električni dipolni moment u pobudenom elektronском stanju
α	električna polarizibilnost
S_i	i-to singletno ravnotežno stanje ($i=0, 1, 2, \dots$)
S'_i	i-to singletno Franck-Condonovsko stanje
T_i	i-to tripletno stanje ($i=1, 2, \dots$)
S_it	i-to singletno ravnotežno stanje tautomera ($i=0, 1, 2, \dots$)
S'_it	i-to singletno Franck-Condonovsko stanje tautomera
τ_R	vreme relaksacije rastvaračkog okruženja
τ	vreme života elektronског stanja
τ_t	vreme tautomerizacije
h	Plankova konstanta ($h = 6.623 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
c	brzina elektromagnetskog zračenja u vakuumu ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)
ν_A	talasni broj apsorbovanog elektromagnetskog zračenja
ν_F	talasni broj emitovanog elektromagnetskog zračenja
$\langle W \rangle_r^0$	energija osnovnog ravnotežnog elektronског stanja (S_0)
$\langle W \rangle_F^0$	energija osnovnog Franck-Condonovskog elektronског stanja (S'_0)
$\langle W \rangle_r^e$	energija pobuđenog ravnotežnog elektronског stanja (S_1)
$\langle W \rangle_F^e$	energija pobuđenog Franck-Condonovskog stanja (S'_1)
W_m	energija molekula u polju interakcije u m-tom elektronском

	stanju
W_m^0	energija izolovanog molekula u m-tom elektronском stanju
v_i	vibracioni kvantni broj i-tog vibracionog stanja elektrona ($i = 0, 1, 2, \dots$)
${}^1\pi$	singletni elektronski nivo elektrona u osnovnom stanju
${}^1\pi^*$	singletni elektronski nivo elektrona u pobudenom stanju
${}^3\pi^*$	tripletni elektronski nivo elektrona u pobudenom stanju
E_R	jačina električnog polja reakcionog polja rastvarača
E_{RI}	induktivna komponenta jačine električnog polja reakcionog polja rastvarača
E_{RO}	orijentaciona komponenta jačine električnog polja reakcionog polja rastvarača
f	faktor ukupnog reakcionog polja
f'	faktor induktivnog reakcionog polja
H	Hamiltonian molekula u polju rastvarača
H^0	Hamiltonian izolovanog molekula
ψ_m	talasna funkcija molekula u m-tom elektronском stanju
$ m\rangle$	talasna funkcija molekula u m-tom elektronском stanju
δ_{mk}	Kroneker ($\delta_{mk} = 1$ ako je $m=k$ ili $\delta_{mk} = 0$ ukoliko je $m \neq k$)
θ_{km}	ugao izmedu vektora dipolnih momenata u k i m-tom elektronskim stanjima
$\langle m \vec{p} m \rangle$	svojstvena vrednost električnog dipolnog momenta u m-tom elektronском stanju
$\langle k \vec{p} m \rangle$	svojstvena vrednost električnog dipolnog momenta prelaza izmedu stanja m i k
$\langle m \alpha m \rangle$	svojstvena vrednost električne polarizibilnosti u m-tom
ϵ_0	dielektrična konstanta vakuuma
ϵ	relativna dielektrična konstanta supstance
$\langle \epsilon_1 \rangle$	lokalna relativna dielektrična konstanta u rastvoru
n	indeks prelamanja supstance
a, b, c	poluprečnici elipsoida Onsagerovog polja interakcije
p	odnos glavne i sporedne ose elipsoida Onsagerovog polja interakcije
β	univerzalna konstanta ($\beta = 2\pi\epsilon_0 hc = 1.105110440 \cdot 10^{-35} \text{ C}^2$)
Θ	stepen popune rastvaračke ljudske

z_i	broj molekula i-te supstance u rastvaračkoj ljudsci
x_i	molarni udeo i-te supstance (rastvarača) u smesi
N	broj benzolovih prstena u molekulu
q	orbitalni kvantni broj prstena
Q	ukupni kvantni broj prstena
$W_{A,F}^s$	srednja energija interakcije molekula sa rastvaračkom ljudskom
N_s	broj molekula rastvarača u solventnoj ljudsci
a_r	Onsagerov radijus rastvarača
r_{str}	strukturni radijus rastvarača
M	molarna masa
N_A	Avagadrov broj
I_{aps}	intenzitet apsorbovanog zračenja
k_i	verovatnoća prelaza procesa kod molekula (monomera) k_i i eksimera k'_i (i može biti F-fluorescencija, n-neradiacioni prelaz, a-asocijacija i d-degradacija)
ρ	molarni udeo (gustina) monomera
ρ'	molarni udeo (gustina) eksimera
C	molarna koncentracija komponente
η	kvantni prinos fluorescencije monomera
η'	kvantni prinos fluorescencije eksimera
η_{max}	maksimalni kvantni prinos fluorescencije monomera
η'_{max}	maksimalni kvantni prinos fluorescencije eksimera
$C_{1/2}$	polukoncentracija monomera

10. LITERATURA

1. W. Liptay, Angew. Chem. **81**, 195 (1969).
2. C.J.F. Böttcher, Theory of Electric Polarization, Elsevier, Amsterdam 1952.
3. L. Onsager, J Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).
4. W. Liptay, Angew. Chem. **81**, 195 (1969).
5. A. Kawski, Solvent-shift Effect on Electronic Spectra and Excited-state Dipole Moments, iz knjige Progress in Photochemistry and Photophysics, Vol. V, Editor J.F. Rabek, CRC Press Baca Raton, Ann Arbor, Boston 1992.
6. A. Kawski, Fotoluminescencija roztvorów, Gdańsk, 1986.
7. E. Lippert, Hydrogen Bonding, Pergamon press, London 1957.
8. N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol 29, No. 4, 465 (1956).
9. Y. Ooshika, J. Phys. Soc. Jpn., 9, 594 (1954).
10. L. Bilot and A. Kawski, Z. Naturforsch. Teil A, 17, 621 (1962).
11. W. Liptay, Z. Naturforsch. 20a, 1441 (1965).
12. Th.G. Scholte, Physica 15, 437 (1949).
13. A.D. Buckingham, Trans. Faraday Soc. 49, 881 (1953).
14. E.G. McRae, J. Phys. Chem. 61, 562 (1957).
15. J. Schuyer, L. Blom and D.W. van Krevelen, Trans. Faraday Soc. 49, 1391 (1953).
16. W. Liptay, Dipole moments and polarisibilities of molecules in excited electronic states, iz knjige Excited states, Vol. 1, Ed. E.C. Lim, Academic press, New York, 1974.
17. A. Kawski, Acta Phys. Polon 29, 507 (1966).
18. E. Lippert, Z. Natursch. Teil A, 10, 541 (1955).
19. J. Czajko, I. Janić and P. Ristić, Acta Phys. Pol. **A55**, 557 (1979).
20. A. Kawski, I. Gryczyński, Ch. Jung and K.-H. Heckner, Z. Natursch.

- Teil A, 32, 420 (1977).
21. N.G. Bakhshiev, M.I. Knyazhanskii, V.I. Osipov and G.V. Saidov, Russ. Chem. Rev. 38, 740 (1969).
 22. E. Lippert, Z. Elektrochem. 61, 962 (1957).
 23. L. Bilot and A. Kawski, Z. Naturforsch. Teil A, 18, 256 (1963).
 24. N.G. Bakhshiev, W.P. Wołkow i A.W. Altajskaja, Opt. Spectrosc. 28, 51 (1970).
 25. N.G. Bakhshiev, Isd. Lenin-University, Leningrad, 1989.
 26. A. Kawski, C. Strzałkowska, Z. Natursch. 27a, 916 (1972).
 27. V.A. Gorodyskii and N.G. Bakhshiev, Opt. Spectrosc. 31, 218 (1971).
 28. Handbook of Chemistry and Phisics, Ed. R.C. Weast, CRC Press, Cleveland, 1974.
 29. K. Watanabe and J.R. Mottle, J. chem. Physics 26, 1773 (1957).
 30. S. Mataga and N. Mataga: Z. Physik. Chem. Neue Folge, 19, 3/4 (1959) 231.
 31. C.M. O'Donnell, G.A. Knesel, T.S. Spencer and F.R. Stermitz, J. Phys. Chem. Vol. 74, No 20, 3555 (1970).
 32. W.R. Moomaw and M.F. Anton, J. Phys. Chem. Vol. 80, No 20, 2243 (1976).
 33. M.F. Anton and W.R. Moomaw, J. Chem. Phys. Vol. 66, No. 5, 1808 (1977).
 34. M.A. El-Sayed and M. Kasha, Spectrochim. Acta 15, 758 (1959).
 35. E.J. Bowen and J. Sahu, J. Chem. Soc., 3713 (1958).
 36. V.L. Ermolaev i I.P. Kotljar, Opt. Spectrosc. 9, 353 (1960).
 37. J. Nasielski and E Vander Donckt, Spectrochim. Act 19, 1989 (1963).
 38. R.P. Blaunstein and K.S. Gant, Photochem. Photobiol. 18, 347 (1973).
 39. A.C. Testa, J.Photochem. 22, 41 (1983).
 40. R.S Becker, J. Molec. Spectrosc. 3, 1 (1959).
 41. H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
 42. I.G. Janić, Luminescentne osobine nekih hinolinskih derivata, Dokroska disertacija, Beograd, 1962.

43. H. Bulska, A. Chodkowska and A. Grabowska, J. Luninesc 20, 39 (1979).
44. A.N. Terenin, Fotonika molekul krasiteleji, Izdateljstvo Nauka, Lenjingrad, 1967.
45. Excited states, ed. E.C. Lim, Vol 1., Academic press, New York, 1975.
46. J.E. Ridley and M.C. Zerner, J. Mol. Spectr. 50, 457 (1974).
47. M. Kasha, Light and Life, Ed. D. McElroy and B. Glass, Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland, 1961.
48. S.G. Schulman, Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice, Pergamon Press, Oxford, 1977.
49. D.G. Taylor and J.N. Demas, Anal. Chem. Vol. 51, No.6, 712 (1979).
50. E.D. Cehelník and K.D. Mielenz, Applied Optics Vol. 15, No. 9, 2259 (1976).
51. J.H. Walker, R.D. Saunders, J.K. Jackson and D.A. McSparron, Spectral Irradiance Calibrations, NBS Special Publication 250-20, 1987.
52. S. Uderfriend, Fluorescence Assay in Biology and Medicine, Academic Press, New York, 1962.
53. M.W. Windsor, Luminescence and energy transfer.
54. A. Budó, J. Dombi and L. Szölösy, Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 18 (1956).
55. A. Kawski, M. Korba, Postępy Fizyki XIV, 224 (1963).
56. R.F. Chen, Anal. Biochem. Vol. 19, No. 2, 374 (1967)
57. A.L. McClellan, Tables of experimental dipole moments, Harara Enterprises, El Cerrito, 1974.
58. R. Müller und F. Dörr, Z Electochem, Bd 63, Nr 9/10, 1150 (1959).
59. I. Janić, M. Kakaš, I. Gúth, Proceedings of International Symposium on Molecular Luminescence and Photophysics, Torun, Poljska, 167-170 (1986).
60. R. Chang, Basic Principles of Spectroscopy, McGraw-Hill Inc. New York, 1971.
61. J.L. Hollenberg, J. Chem. Educ. 47, 2 (1970).

62. T.C Werner, Study of Electronically Excited Molecules, *iz Modern Fluorescence Spectroscopy*, Ed. by E.L. Wherry, Vol. 2, Heyden, London, 1976.
63. M. Blecher, *Anal. Biochem.* 2, 30 (1961).
64. O. Baudisch and H.J. Deuel Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 44, 2586 (1922).
65. D. Roberts and M. Friedkin, *J. Biol. Chem.* 233, 483 (1958).
66. H.C. Longuet-Higgins and C.A. Coulson, *J. Chem. Soc.*, 971, (1949).
67. Th. Förster and K. Kasper, *Z. Phys. Chem. N. F.* 1, 275 (1954).
68. A. Kawski, *Fotoluminescencja Roztwórów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992.
69. Th Förster, *Pure and Appl. Chem.* 34, 225 (1973).
70. A. Jabłonski, *Acta Phys. Pol.* 5, 271 (1936).
71. W.L. Lewszyn, *Acta Physicochim. URSS* 6, 213 (1937).
72. Th. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck u. Ruprecht, Goettingen 1951.
73. E. Döller, *Z. Phys. Chem. N. F.* 29, 277 (1962).
74. Th Förster und K.Kasper, *Z. Electrochem.* Band 59, Heft 10, 976 (1955).
75. Th. Förster, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8, No 5, 333 (1969).
76. J. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 28, 765 (1958).
77. J.N. Murrell and J. Tanaka, *Molecular Physics* 7, 363 (1964).
78. R.M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* 36, 1099 (1962).
79. J.B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Intrscience, New York, 1970.
80. R.P. Blaunstein and K.S. Gant, *Photochem. Photobiol.* 18, 347 (1973).
81. J.B. Aladekomo and J.B. Birks, *Proc. Roy. Soc. A284*, 551 (1965).
82. D. Schachter, *J. Lab. Clin. Med.* 54, 763 (1959).
83. E.J. Rubins and G.R. Hagstrom, *J. Agr. Food Chem.* 7, 722 (1959).
84. J.S. Hanker, A. Gelberg and B. Witten, *Anal. Chem.* 30, 93 (1958).
85. C.W Sill and C.P. Willis, *Anal. Chem.* 31, 598 (1959).
86. J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* 17, 484 (1949).
87. A. Kawski, *Postepy Fizyki Tom XVI*, Zeszyt 5, 579 (1965).
88. H. Szmacinski and I. Janić, *Acta Phys. Pol.* A69, 339 (1986).

89. V.A. Gorodjiskij, L.F. Karabatina, N.G. Bahšiev, Žurn. fiz. himii 49, 1080 (1975).
90. V.A. Gorodjiskij, L.I. Bezrukikh, E.V. Siborjičev, Žurnal Fizičeskoj Himii LXI, No5, 1217 (1987).
91. Y.T. Mazurenko, Opt. Spektrosk. 33, 1060 (1972).
92. D.A. Osipov, V.I. Minkin, A.D. Garnovsky, Sprovočnik po dipolnim momentam, Moskva 1971.
93. A. Kawski, J.Czajko, Z. Naturforsch. 29a, 84 (1974).
94. A. Kawski, I. Gryczyński, M. Stoń, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys. 23, 1125 (1975).
95. A. Kawski, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys. 12, No3, 179 (1964).
96. I. Gúth, I. Janić and M. Kakaš, Review of Research, Faculty of Sciences Novi Sad, Physics Series, 24/25, 16 (1994/95).
97. E. Döller, Z. Physik. Chem. Neue Folge, 34, 1/4, 151 (1962).
98. Th Förster, Naturwissenschaften 33, 166 (1946).
99. I. Janić, I. Gúth and M. Kakaš, Review of Research, Faculty of Sciences Novi Sad, Phisics Series, Vol 18, 21 (1988).
100. R.L. Barends, J.B. Birks, Proc. Roy. Soc. London A291, 570 (1966).
101. D.A. Miljković, E.A. Durendić i T.M. Šuranji, Review of Research, Faculty of Science-University of Novi Sad, Vol. 12, 5 (1983).
102. M. Kasha, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 82, 2379 (1986).
103. A. Weller, Z. Elektrochem. 60, 1144 (1956).
104. W. Klöpffer, G. Naundorf, J. Lumin. 8, 457 (1974).
105. A.U. Acuna, A. Costela and J.M. Munoz, J. Phys. Chem. 90, 2807 (1986).
106. L. Kozma, I. Hornják, J. Eröstyák, B. Német, Ž. Prik. Spec. 53, 259 (1990).
107. A.U. Acuna, J. Catalan and F. Toribio, J. Phys. Chem. 85, 241 (1981).
108. F. Toribio, J. Catalan, F. Amat and A.U. Acuna, J. Phys. Chem. 87, 817 (1983).
109. T. Nishiya, S. Yumauchi, N. Hirota, M. Baba and I. Hanazaki, J Phys. Chem. 90, 5730 (1986).

110. G.J. Woolfe and P.J. Thistlethwaite, J. Am. Chem. Soc. 102, 6917 (1980).
111. Th. Förster, Z. Electrochem. Band 73, Heft 9/10, 737 (1969).
112. I. Janić, Godišnjak Filozofskog fakulteta, Knjiga XI/2, 741 (1968).
113. I. Gúth, I. Janić, M. Kakaš, E. Đurendić and T. Surányi, J. Mol. Struc., 266, 367 (1992).
114. H. Britton, Hydrogen Ions, Vol. 1, London, Chapman and Hall LTD, 1955, str. 365.
115. M. Jorgenson and D. Hartter, J. Amer. Chem. Soc. 85, 878 (1963).
116. S.G. Schulman, Acid-Base Chemistry of Excited Singlet States: Fundamentals and Analytical Implications, iz Modern Fluorescence Spectroscopy, Ed. by E.L. Wherry, Vol. 2, Heyden, London, 1976.

