



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

CHROMOFORY NA BÁZI PUSH-PULL SUBSTITUOVANÝCH STILBENŮ

CHROMOPHORES BASED ON PUSH-PULL SUBSTITUTED STILBENES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Veronika Ševčíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Mgr. Martin Vala, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1985/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Veronika Ševčíková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **prof. Mgr. Martin Vala, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Chromofory na bázi push–pull substituovaných stilbenů

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracujte literární rešerši na téma chromoforů na bázi push–pull substituovaných stilbenů se zaměřením na optické vlastnosti.
2. Připravte vzorky studovaných materiálů v různém prostředí a v pevné fázi.
3. Prostudujte optické vlastnosti studovaných derivátů v pevné fázi a vliv polarizace prostředí.
4. Diskutujte vztahy mezi molekulární strukturou a optickými vlastnostmi studovaných látek.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Veronika Ševčíková
studentka

prof. Mgr. Martin Vala, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vztahu mezi strukturou a optickými vlastnostmi organických luminoforů na bázi push-pull substituovaného stilbenu a zjištěním jejich schopnosti emise v pevné fázi i v roztoku – dual state emission (DSE). Pro měření byly vybrány čtyři nově syntetizované luminofory na bázi push-pull substituovaného difenylaminodibromstilbenu a difenylaminodi(2,6-xylyl)stilbenu obsahující různé elektronakcepční skupiny. Z důvodu omezeného množství látek byly připraveny pouze roztoky zkoumaných luminoforů v dichlormethanu. Pro tyto luminofory v pevné fázi byla změřena emisní spektra, kvantové výtěžky a časově rozlišená fluorescence. Pro roztoky těchto luminoforů v DCM byly změřeny zmíněné optické vlastnosti spolu s absorpčním spektrem. Zjištěné optické vlastnosti byly uvedeny do souvislosti se strukturou luminoforů. U luminoforů na bázi difenylaminodibromstilbenu byla zjištěna fluorescence záření v oblasti NIR, zároveň u těchto luminoforů dochází k utlumení fluorescence v důsledku přítomnosti Br. Zkoumané luminofory na bázi difenylaminodi(2,6-xylyl)stilbenu vykazují poměrně slabý push-pull efekt. Bylo zjištěno, že fluorescence těchto látek v roztoku je poměrně intenzivní, v pevné fázi je však utlumená, což bylo dáno do souvislosti s intenzitou zavedeného push-pull efektu. Podle naměřených výsledků byl učiněn závěr, že zkoumané luminofory na bázi difenylaminodi(2,6-xylyl)stilbenu jsou díky svým vlastnostem vhodnými kandidáty pro další výzkum a potenciální aplikace.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the examination of the relationship between the structure and optical properties of organic luminophores based on push-pull substituted stilbene and the determination of their emission in the solid state and in solution - dual state emission (DSE). Four newly synthesized luminophores based on push-pull substituted diphenylaminodibromostilbene and diphenylaminodi(2,6-xylyl)stilbene containing different electron acceptor groups were selected for measurements. Due to the limited amount of samples, only solutions of the luminophores in dichloromethane were prepared. Emission spectra, quantum yields and fluorescence lifetime were measured for these luminophores in solid state. For solutions of these luminophores in DCM, all described optical properties were measured along with the absorption spectra. Determined optical properties were related to the structure of the luminophores. For the diphenylamine-dibromostilbene-based luminophores, fluorescence of the NIR radiation was detected, while the fluorescence of these luminophores was found to be weakened due to the presence of Br substituents. The investigated diphenylaminodi(2,6-xylyl)stilbene-based luminophores show relatively weak push-pull effect. The fluorescence of these luminophores was found to be intense in solution, but weakened in the solid phase, which was attributed to the weak push-pull effect. According to the measured results, it was concluded that the investigated luminophores based on diphenylaminodi(2,6-xylyl)stilbene are suitable candidates for further research and potential applications considering their properties.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fluorescence, kvantový výtěžek, organické fluorofory, dual state emitters, stilben, IHAЕ

KEY WORDS

Fluorescence, quantum yield, organic fluorophores, dual state emitters, stilbene, IHAЕ

CITACE

ŠEVČÍKOVÁ, Veronika. Chromofory na bázi push-pull substituovaných stilbenů [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-01-28]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156721>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martin Vala.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Moc ráda bych chtěla poděkovat panu prof. Mgr. Martinu Valovi PhD. za jeho čas, trpělivost a podporu. Dále bych chtěla poděkovat panu Ing. Rastislavu Smolkovi za jeho dohled a nedocenitelnou pomoc při měření.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
	2.1 Luminiscence	8
	2.1.1 Jablonského diagram.....	8
	2.1.2 Franck-Condonův princip a vibrační relaxace	9
	2.1.3 Stokesův posun a vnitřní konverze	9
	2.1.4 Tvar emisního spektra.....	10
	2.1.5 Molární absorpční koeficient	11
	2.1.6 Kvantový výtěžek fluorescence	11
	2.1.7 Doba života fluorescence	12
	2.1.8 Zhášení fluorescence.....	13
	2.2 Luminofory a jejich struktura.....	14
	2.2.1 Push-pull efekt	14
	2.2.2 Luminofory emitující v roztoku.....	15
	2.2.3 Solvatochromismus a spektrální posun.....	15
	2.2.4 Luminofory emitující v pevném skupenství	16
	2.2.5 Pásová struktura.....	16
	2.2.6 Agregáty.....	17
	2.3 Dual state emitters.....	18
	2.3.1 Optické vlastnosti DSE.....	18
	2.3.2 Excitony a excimery	19
	2.3.3 DSE na bázi stilbenu.....	19
3	Experimentální část	20
	3.1 Použité chemikálie	20
	3.2 Použité přístroje a postup měření	21
	3.2.1 Příprava roztoků.....	21
	3.2.2 Stanovení molárního absorpčního koeficientu.....	21
	3.2.3 Měření emisních a excitačních spekter	22
	3.2.4 Stanovení kvantového výtěžku	23
	3.2.5 Stanovení doby života fluorescence.....	23
4	Výsledky a diskuse	25
	4.1 Vzhled studovaných látek	25
	4.2 Absorpční spektra a molární absorpční koeficienty	27

4.3	Emisní a excitační spektra.....	29
4.4	Kvantové výtěžky.....	31
4.5	Doby života fluorescence.....	32
5	Závěr.....	33
6	Literatura.....	34

1 ÚVOD

Organické luminofory nacházejí uplatnění v širokém okruhu průmyslových odvětví, například v medicíně, organické elektronice, vývoji displejů, senzorů a solárních článků. Kvůli omezením vyplývajícím z molekulárních struktur dokáže většina organických luminoforů emitovat pouze v pevné fázi (SSF), nebo v roztoku, což omezuje jejich využití. Převážná většina luminoforů vykazuje fluorescence v roztoku, protože jsou založeny na rigidních strukturách s π -konjugovaným systémem. Tyto struktury v pevné fázi podléhají π - π interakcím a tím je znemožněna fluorescence. V roztoku nedochází k π - π interakcím díky působení rozpouštědla, a proto je pro deexcitaci molekul preferována fluorescence. SSF luminofory jsou oproti tomu založeny na částečně pohyblivých strukturách, jejichž fluorescence je umožněna ustálením struktury mezimolekulovými interakcemi v krystalické mřížce¹⁻⁵.

Hlavními charakteristikami luminoforu jsou jeho optické vlastnosti, tedy excitační a emisní spektrum, doba života fluorescence, a kvantový výtěžek. Tyto vlastnosti je možné upravit změnou struktury luminoforu, například změnou délky konjugovaného systému dvojných vazeb, zavedením push-pull efektu, nebo úpravou struktury, díky které může luminofor tvořit dimery v pevné fázi⁶⁻⁸.

Speciální podskupinou organických luminoforů jsou látky vykazující schopnost fluorescence v pevném skupenství i v roztoku nazývané dual-state emitters (DSE). Fluorescence těchto látek nedosahuje stejné intenzity v obou formách, ve většině případů převažuje jedna forma fluorescence oproti druhé. DSE ve své struktuře kombinují motivy emitující v roztoku i v pevné fázi^{9,10}. Jedna z hlavních skupin luminoforů vykazujících DSE jsou push-pull substituované stilbeny^{10,11}, které jsou předmětem této bakalářské práce. V teoretické části bude vysvětlen koncept fluorescence a optických vlastností, molekulární struktura různých typů luminoforů a mechanismy vedoucí k DSE. V praktické části budou vysvětleny postupy měření optických vlastností, výsledky měření a diskuse zjištěných optických vlastností ve vztahu k molekulárním strukturám daných luminoforů.

Intenzita SSF u DSE na bázi stilbenu je značně ovlivněna tvorbou excitovaných dimerů v pevné fázi^{5,6,11,12}. Aby byla tvorba dimerů umožněna, přidávají se na stilbenovou kostru dva prostorově objemné substituenty, například fenylly^{11,12}. Relativně malá změna ve struktuře těchto DSE však může tvorbu dimerů narušit, a tím zapříčinit neočekávané změny v intenzitě fluorescence¹¹. Je proto nutné provést výzkum různých derivátů DSE na bázi stilbenu, aby se podle zjištěných vlastností mohl vytvořit podklad pro syntézu DSE s intenzivnější fluorescencí. Pro rozšíření poznatků o vztahu mezi strukturou a fluorescencí DSE na bázi stilbenu si v rámci této bakalářské práce klademe za cíl studium optických vlastností čtyř nově syntetizovaných luminoforů z této kategorie a uvedení získaných vlastností do vztahu k molekulárním strukturám daných luminoforů. Molekulární struktury studovaných luminoforů jsou blíže popsány v experimentální části.

Optické vlastnosti luminoforu jsou ovlivněny mnoha faktory, v roztoku například koncentrací, nebo polaritou rozpouštědla^{6,7}. V pevném skupenství může být ovlivněna krystalickou modifikací, pokud je daný luminofor polymorfni¹². Z důvodů omezeného množství vzorků bude v experimentální části této bakalářské práce stanovena pouze fluorescence v roztoku dichlormethanu (DCM) a v pevné polykrystalické formě. Možný vliv polymorfismu bude zanedbán.

2 TEORETICKÁ ČÁST

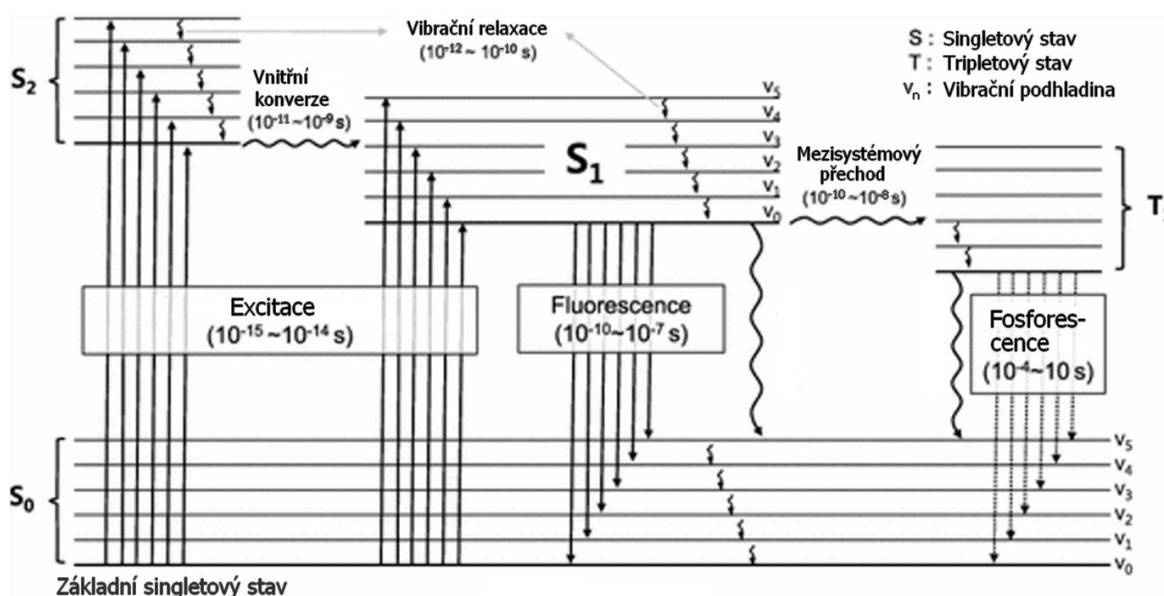
2.1 Luminiscence

Luminiscence je fyzikální jev, při kterém dochází k deexcitaci excitované látky vyzářením elektromagnetického záření o vlnové délce v oblasti UV-Vis-NIR. Pokud k excitaci daného zářiče došlo vlivem neionizujícího elektromagnetického záření v oblasti UV-Vis-NIR, jedná se o fotoluminiscenci. Fotoluminiscence se na základě energetických pochodů v molekule a rychlosti vyzáření fotonu dělí na fluorescenci, zpožděnou fluorescenci, a fosforescenci^{6,7,13}.

- *Fluorescence* je způsobena excitací elektronu ze *základního singletového stavu* (S_0) do *excitovaného singletového stavu* S_n , vibrační relaxací na S_1 a následnou deexcitací zpět do S_0 za současného vyzáření fotonu. Trvá řádově 10^{-10} - 10^{-7} s. Deexcitace v rámci fluorescence probíhá téměř vždy z nejnižší vibrační podhladiny S_1 na S_0 . Fluorescence je charakterizována tvarem excitačního a emisního spektra, Stokesovým posunem, kvantovým výtěžkem a dobou života^{6,7}.
- *Fosforescence* je způsobena mezisystémovým přechodem z S_1 do *tripletového stavu* (T_1), při kterém excitovaný elektron změní spin. Tento přechod trvá delší dobu než excitace z S_0 do S_n , protože molekulu nelze excitovat z S_0 přímo do T_n kvůli zachování spinu elektronu. Fosforescence proto může probíhat až v řádech 10 s^{6,7}. Přítomnost nespárovaných elektronů o stejném spinu v základním i excitovaném stavu má nižší energii, oproti obsazení těchto energetických stavů elektrony s opačnými spiny. Proto je emisní spektrum fosforescence oproti fluorescenci posunuté k vyšším vlnovým délkám.
- *Zpožděná fluorescence* vykazuje stejné emisní spektrum a dobu vyhasínání jako fluorescence, stejně tak probíhá deexcitací z S_1 do S_0 . Oproti okamžité fluorescenci, která začíná téměř bezprostředně po excitaci, zpožděná fluorescence vzniká v čase 10^{-9} - 10^2 s po absorbování fotonu. Opoždění je způsobeno mezisystémovým přechodem ze S_1 na T_1 , a následným dodáním excitační energie okolními molekulami pro návrat do S_1 , ze kterého se molekula deexcituje na S_0 ^{7,13}.

2.1.1 Jablonského diagram

Energetické jevy důležité pro fotoluminiscenci jsou popsány v Jablonského diagramu (Obr. 1).

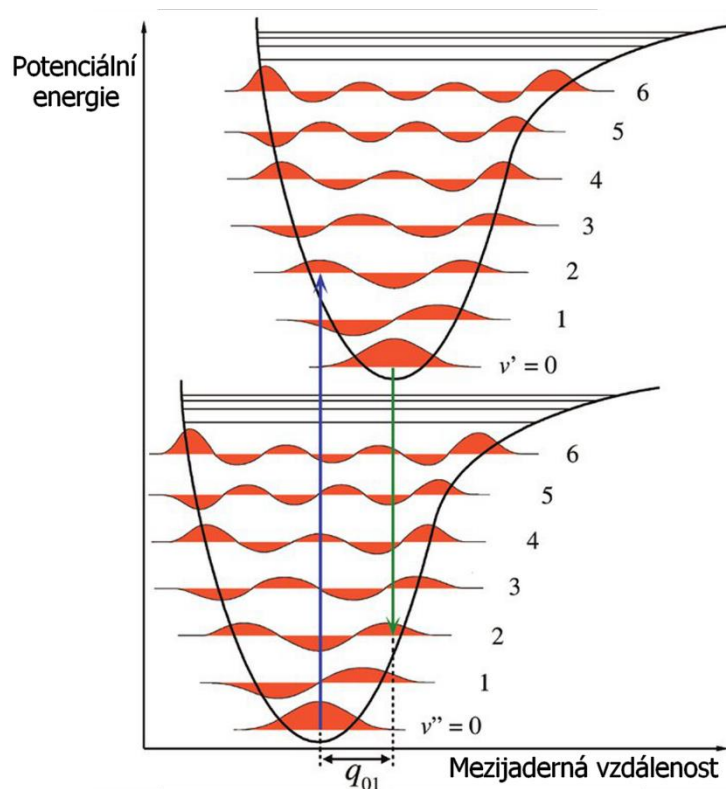


Obr. 1: Jablonského diagram (převzato z¹⁴, přeloženo a upraveno)

Jablonského diagram zobrazuje diskrétní energetické hladiny elektronových a vibračních stavů, kterých může molekula dosáhnout. *Elektronové stavy* S_n (případně T_n) představují různou energii vazebných elektronů a jejich rozmístění v molekule. Pro přechod mezi elektronovými stavy je nutné působit na molekulu zářením o vysoké energii, tedy o vlnové délce v oblasti UV-Vis. *Vibrační stavy* představují energii vibrací jader atomů v molekule. V rámci jednoho S_n se může molekula nacházet na kterékoliv vibrační podhladině. Pro přechod mezi vibračními podhladinami musí molekula přijmout, nebo odevzdat tepelné záření^{5,6,7,10}.

2.1.2 Franck-Condonův princip a vibrační relaxace

Pohyblivost valenčních elektronů a atomových jader se výrazně liší kvůli jejich rozdílným hmotnostem. Tuto skutečnost popisuje Franck-Condonův princip. Vazebné elektrony mění svou hustotu v řádu 10^{-15} s po excitaci či deexcitaci zatímco jádra atomů potřebují delší čas pro přemístění, proto při přeuspořádání hustoty elektronů zůstávají v téměř stejné poloze (Obr. 2). V reakci na změnu rozložení záporného náboje v molekule se jádra intenzivněji rozvibrují a postupně se přemístí do polohy nejvýhodnější pro nové rozložení elektronů, čímž se molekula dostane téměř vždy do nejnižší vibrační podhladinu daného S_n . Tento jev se nazývá *vibrační relaxace*. Navenek se projevuje jako disipace části excitační energie na ohřátí a následné ochlazení molekuly^{5,6,7,10}.



Obr. 2: Znárodnění mezijaderné vzdálenosti na různých energetických hladinách pro S_0 a S_1 , q_{01} značí vzdálenost, kterou musí jádra překonat při přechodu mezi S_0 a S_1 (převzato z¹⁵, upraveno)

2.1.3 Stokesův posun a vnitřní konverze

Pokud je vibrační podhladina stavu S_n energeticky téměř stejná, jako vibrační podhladina stavu S_{n-1} , dochází k *vnitřní konverzi* na S_{n-1} (Obr. 1). Vnitřní konverze je samovolný proces, probíhá z důvodu snížení energie molekuly. Trvá řádově 10^{-12} s, proto často proběhne dřív, než započne fluorescence. V důsledku ztráty energie molekuly vnitřní konverzí a vibrační relaxací má emitované záření vždy nižší energii než excitační záření. Maximum emisního spektra je proto vždy posunuto k vyšším vlnovým délkám oproti maximu excitačního spektra. Tento jev se nazývá *Stokesův posun*^{6,7}.

Velikost Stokesova posunu lze vyjádřit rozdílem vlnových délek vrcholů excitačního a emisního spektra, nebo rozdílem energií, které jsou přiřazeny vrcholům excitačního a emisního spektra podle vztahu (1):

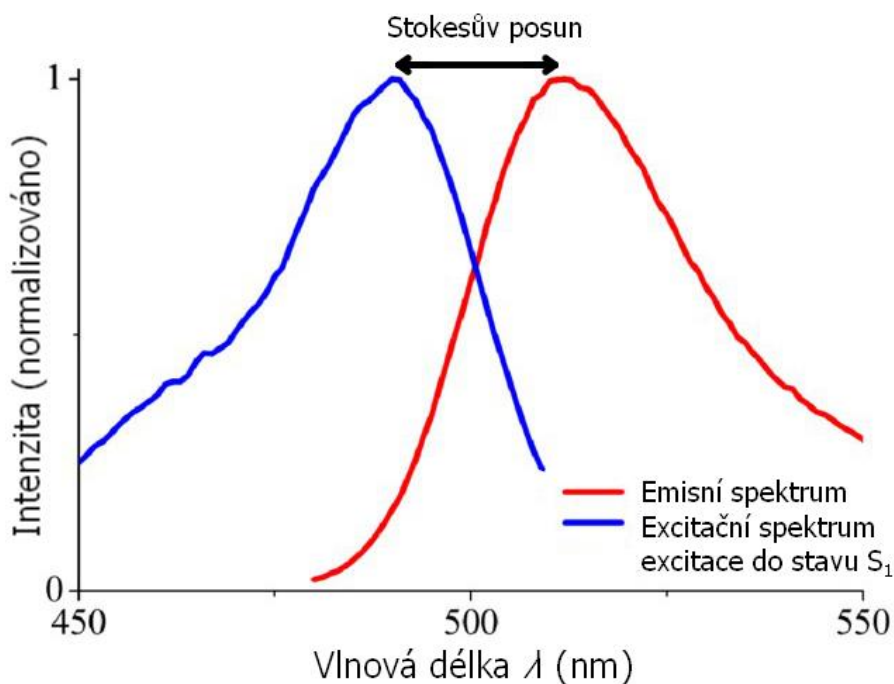
$$E_{\max} = h \frac{c}{\lambda_{\max}} \quad (1)$$

Kde E_{\max} je energie přiřazená vrcholu excitačního, nebo emisního spektra, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu a λ_{\max} je vlnová délka maxima excitačního, nebo emisního spektra.

2.1.4 Tvar emisního spektra

Fluorescenční emisní spektra vykazují časté společné znaky, které jsou popsány několika pravidly:

- *Pravidlo zrcadlové symetrie* popisuje zrcadlovou souměrnost emisního spektra k excitačnímu spektru pro excitaci do S_1 . Toto pravidlo je založeno na Franck-Condonově principu, který se uplatňuje při excitaci i deexcitaci molekuly. Protože v obou případech dochází k obdobné disipaci energie vibrační relaxací a zároveň jsou vibrační podhladiny v S_0 a S_1 téměř stejně rozložené, excitační a emisní spektra vykazují podobné rozložení vrcholů^{6,7} (Obr. 3). Souměrnost spekter platí pouze při excitaci molekuly do S_1 stavu. Většina luminoforů je excitována do vyšších S_n stavů, v těchto případech emisní spektrum není symetrické k celému excitačnímu spektru, ale pouze k části odpovídající excitaci do S_1 . Výjimky z této symetrie tvoří případy, ve kterých molekula vyzařuje ze stavů vyšších než S_1 , struktura a emisní spektrum molekuly silně závisí na pH a polaritě roztoku, nebo záření emituje dimer excitovaných molekul⁶.
- *Kashovo pravidlo* vyjadřuje, že v důsledku vibrační relaxace na S_1 je tvar emisního spektra většinou nezávislý na dodané energii, tedy na vlnové délce excitačního záření⁶. Ze stejného důvodu je na energii excitačního záření nezávislý také kvantový výtěžek fluorescence, což popisuje *Vavilovo pravidlo*⁷.



Obr. 3: Ilustrace Stokesova posunu a zrcadlové symetrie na excitačním a emisním spektru Fluoresceinu ve vodném roztoku o neutrálním pH (převzato z¹⁶, původní autor: Mathieu A. Bennet, přeloženo a upraveno)

2.1.5 Molární absorpční koeficient

Podstatnou optickou vlastností luminoforu je schopnost pohlcení světla, kterou vyjadřuje molární absorpční koeficient ε . Hodnotu ε lze zjistit z Bouguer-Lambert-Beerova zákona (2)⁵⁻⁷. Tento zákon typicky platí, pokud absorbance roztoku, která je rovna levé straně vztahu (2), je nižší než 1⁵⁻⁷.

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = c \cdot \varepsilon \cdot l \quad (2)$$

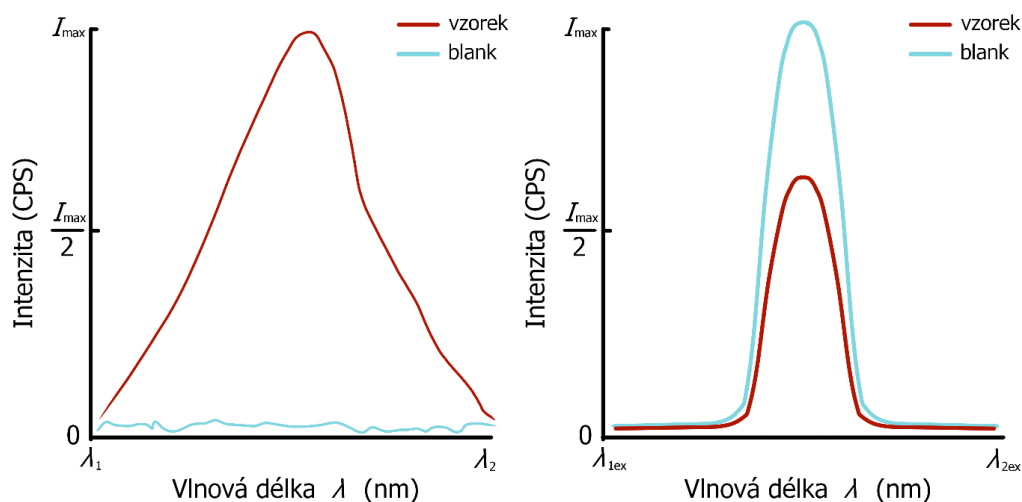
Kde I_0 a I jsou intenzity záření před, respektive po průchodu vzorkem, c je koncentrace zkoumané látky, l je optická dráha procházejícího paprsku a ε je molární absorpční koeficient.

2.1.6 Kvantový výtěžek fluorescence

Kvantový výtěžek φ je poměr počtu emitovaných fotonů oproti absorbovaným fotonům^{6,7,17}. Určuje účinnost daného luminoforu. Nabývá hodnot v rozmezí 0-1. Kvůli nezářivým přechodům, jako například samozhášení, je část molekul vzorku vždy deexcitována bez emise fotonu. Tato deexcitace se odráží v poklesu intenzity fluorescence oproti absorbovanému záření, což způsobuje, že φ nikdy nemůže dosáhnout hodnoty 1. Pokud má luminofor hodnotu φ blízkou 1, intenzity absorbovaného záření a fluorescence jsou téměř stejné. Kromě deexcitace závisí hodnota φ také na teplotě, přesunu energie mezi molekulami, rychlostmi zářivých a nezářivých přechodů, tvorbě dimerů, reakcích v excitovaném stavu a interakci luminoforu s rozpouštědlem^{5-7,9,10,17}.

V experimentální části této bakalářské práce bude φ měřen absolutní optickou metodou s přímou excitací vzorku. Absolutní optická metoda spočívá v měření intenzity záření emitovaného vzorkem a záření pohlceného vzorkem, z těchto dat je poté vypočten φ ¹⁷. Měření absolutní optickou metodou probíhá následovně:

- Jsou změřena emisní spektra vzorku a blanku. Získaná emisní spektra musí zahrnovat všechny vlnové délky, na kterých vzorek vykazuje fluorescenci (Obr. 4, vlevo). Poté jsou vypočítány plochy pod křivkami emisních spekter, a z těchto ploch je vypočten rozdíl, který odpovídá intenzitě fluorescence samotného vzorku I_{em} ¹⁷.
- Jsou změřena spektra intenzity excitačního záření procházejícího vzorkem a blankem. Poté jsou vypočítány plochy pod křivkami excitačního záření. Odečtením těchto ploch je zjištěn podíl excitačního záření I_{ex} , který byl pohlcen vzorkem (Obr. 4, vpravo)¹⁷.



Obr. 4: Náčrtek emisních spekter vzorku a blanku (vlevo), spektra excitačního záření procházejícího vzorkem a blankem (vpravo), vlnové délky λ_1 a λ_2 odpovídají počáteční a konečné λ emisního spektra vzorku, λ_{1ex} a λ_{2ex} odpovídají počáteční a konečné λ , mezi kterými lze změřit excitační záření vzbuzující fluorescenci vzorku

- Ze zjištěných hodnot I_{em} a I_{ex} je vypočten ϕ podle vztahu (3) ¹⁷:

$$\phi = \frac{I_{em}}{I_{ex}} \quad (3)$$

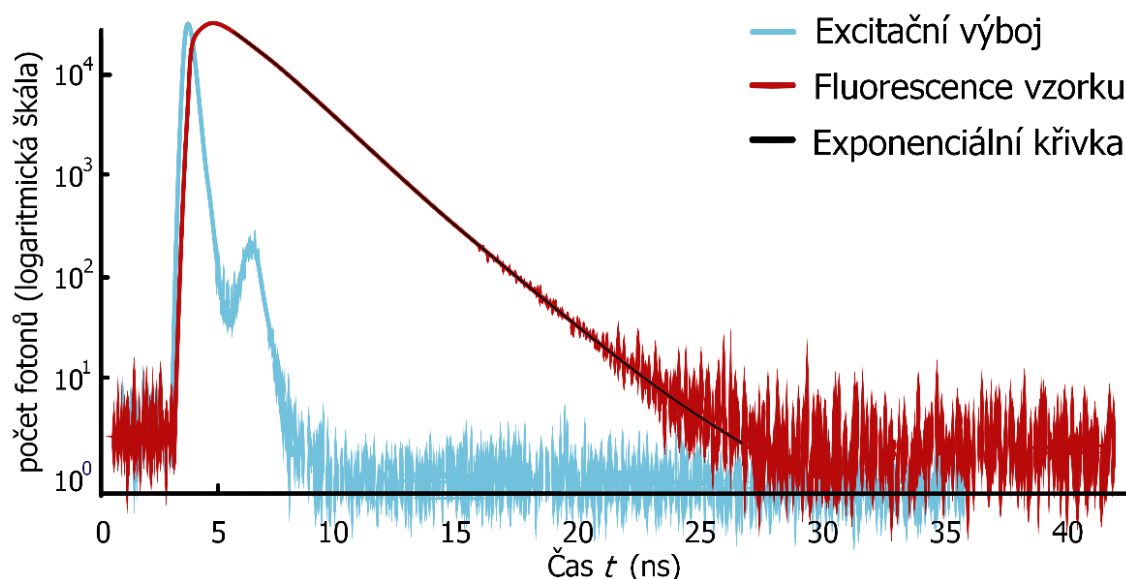
2.1.7 Doba života fluorescence

Molekula luminoforu po přijetí fotonu setrvává určitou dobu v excitovaném stavu, než se deexcituje. Proces deexcitace molekul je nahodilý, neprobíhá u všech molekul luminoforu stejně rychle. Průměrná doba excitovaného stavu molekul luminoforu se nazývá doba života τ (anglicky lifetime) a trvá řádově 10^{-10} - 10^{-7} s ^{6,7,18}.

V rámci této bakalářské práce bude pro měření τ použita metoda časově rozlišeného měření fluorescence, anglicky *time-correlated single photon counting* (TCSPC). Při TCSPC je vzorek osvětlen velmi krátkým pulzem monochromatického záření, který excituje část molekul vzorku do stavu S_1 . Následně je měřena doba mezi excitačním pulzem a dopadem prvního emitovaného fotonu. Více fotonů naráz nelze zaznamenat kvůli cíleně omezené citlivosti přístroje ^{6,7,18}.

Zaznamenávání dopadů fotonů probíhá opakovaně, všechny naměřené doby excitovaného stavu vzorku jsou vyneseny histogramu rozložení počtu zaznamenaných fotonů v čase (Obr. 5). Měření je opakováno, dokud pro jednu z dob excitovaného stavu není dosaženo požadovaného počtu fotonů, například 10 000.

Poté je stejným způsobem změřeno a vyhodnoceno excitační záření, které vyvolalo měřenou fluorescenci, aby byla provedena jeho dekonvoluce z křivky fluorescence. ¹⁸.



Obr. 5: Náčrtek možného rozložení počtu zaznamenaných fotonů v čase pro fotony z excitačního výboje a fotony emitované vzorkem, proložené exponenciální křivkou

Metoda TCSPC je založena na předpokladu, že pravděpodobnost vyzáření fotonu je přímo úměrná množství excitovaných molekul, proto výše popsaná křivka odráží změnu množství excitovaných molekul v čase. Fluorescence probíhá podle kinetiky reakce 1. řádu ⁷, která je popsána vztahem (4):

$$c_{ex} = c_{ex0} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4)$$

Kde (t) je čas, τ je doba života, c_{ex0} je počáteční koncentrace excitovaných molekul a c_{ex} je koncentrace excitovaných molekul v čase t .

Získaná dekonvoluovaná křivka je proto proložena exponenciální křivkou (Obr. 5) z jejíž koeficientů je zjištěna τ . V případě fluorescence dimerů, nebo pevného vzorku může být křivka složena z několika exponenciál, protože se ve vzorku nachází více různých útvarů schopných fluorescence o různých τ .

2.1.8 Zhášení fluorescence

Energie vyzářená molekulou je vždy nižší než energie přijatá kvůli výše popsané vibrační relaxaci. Luminofory mohou mít sníženou emisi z důvodu dalších dějů, souhrnně nazývaných zhášení. Podle energetických pochodů se zhášení dělí na *statické* a *dynamické* ^{6,7}.

- *Dynamické zhášení* probíhá rozptýlením energie excitované molekuly nezářivými přechody. Může být způsobeno například interakcí molekuly luminoforu s rozpouštědlem, s molekulou zhášedla, nebo s jinou molekulou luminoforu. Může docházet také k reakci excitovaného luminoforu se zhášedlem. Častý důvod dynamického zhášení je interakce luminoforu s molekulami kyslíku ^{5,7}.
- *Statické zhášení* probíhá v S_0 stavu, zabraňuje excitaci luminoforu, například vytvořením nefluoreskujícího komplexu mezi luminoforem a zhášedlem ^{6,7}.

Pokud je roztok luminoforu příliš koncentrovaný, dochází k *samozhášení*. Záření emitované luminoforem interaguje s okolními molekulami luminoforu, které ho mohou pohltit a přeměnit na tepelnou energii ^{6,7}.

Další možnou příčinou zhášení fluorescence je zavedení těžkého atomu (například Br, I) na molekulu luminoforu, kterým se zvyšuje pravděpodobnost mezisystémového přechodu, a tím je snížen kvantový výtěžek fluorescence. Tento jev se anglicky nazývá *internal heavy atom effect* (IHAE) ^{6,7,19}.

2.2 Luminofory a jejich struktura

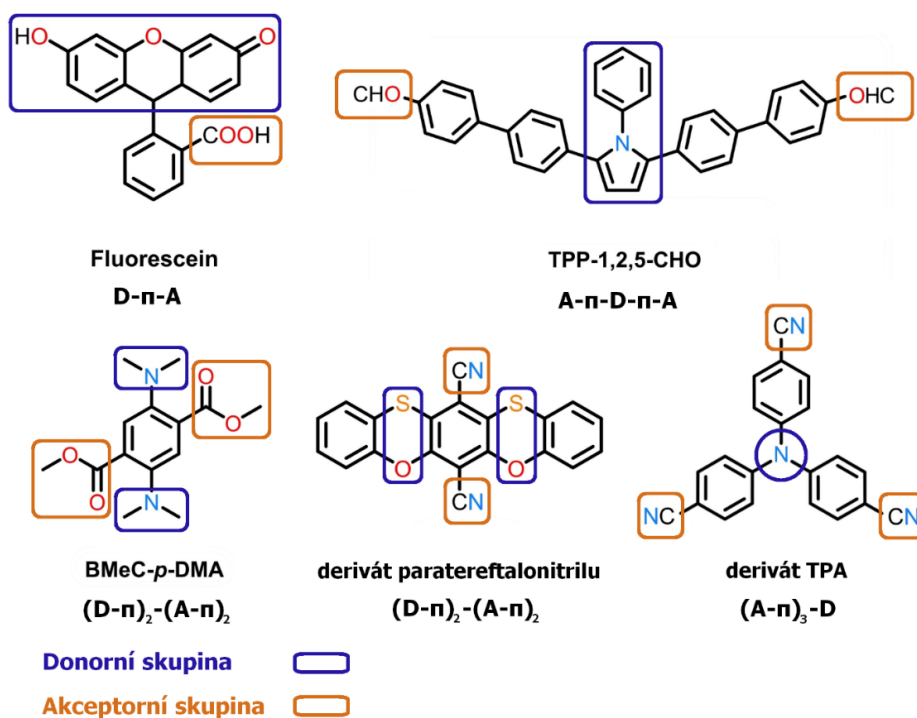
Látky schopné fotoluminiscence se nazývají luminofory. Pokud jsou látky zbarvené v důsledku absorpce, nebo emise viditelného záření, označují se jako chromofory. Luminofory mohou být anorganické, nebo organické. Organické luminofory jsou zkoumány pro svou modifikovatelnost, lepší biologickou kompatibilitu a uplatnění v medicíně a elektronice¹⁻⁵.

Organické luminofory jsou založeny na molekulách s π -konjugovaným systémem dvojných vazeb, často obsahujících aromatická jádra. Nevazebné a π -vazebné elektrony interagují s jádry atomů slaběji než σ -vazebné elektrony, proto je pro jejich excitaci nutná menší energie odpovídající záření z oblasti UV-Vis-IR. S větším počtem dvojných vazeb v konjugovaném systému klesá potřebná excitační energie. Změnou délky konjugovaného systému lze upravit optické vlastnosti luminoforu^{5,9,10}.

2.2.1 Push-pull efekt

Kromě délky konjugovaného systému lze optické vlastnosti luminoforu upravit také přidáním elektrondonorní (D) a elektronakceptorní (A) skupiny na molekulu luminoforu tak, aby tyto skupiny byly propojené π -konjugovaným systémem dvojných vazeb (π). Přechodem elektronů z D do A přes π můstek dochází k přesunu náboje v molekule neboli intramolecular charge transfer (ICT), a tvorbě dipólu. Takto polarizované molekuly mohou v polárním rozpouštědle získat solvatační obal, což snižuje energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem. Tyto energetické změny vyvolané dodáním D a A na molekulu se nazývají *Push-pull efekt*^{5,6,8-10,23}.

Nejčastěji využívaná rozvržení push-pull molekul jsou D- π -A, D- π -A- π -D, nebo A- π -D- π -D (Obr. 6). Kromě těchto rozvržení funkčních skupin existují i hvězdicovitá uspořádání (D- π)_n-A a (A- π)_n-D, nebo osově souměrná uspořádání (D- π)₂-(A- π)₂ (viz Obr.6), případně další méně obvyklé tvary⁸⁻¹⁰.



Obr. 6: Rozvržení D a A substituentů v některých luminoforech; heteroatomy jsou značeny barevně, D substituenty jsou ohraničeny modře a A substituenty jsou ohraničeny oranžově (převzato z⁹, upraveno)

Potřebná excitační energie luminoforů se se zavedením ICT snižuje, a proto mohou absorbovat záření ve viditelném spektru, což způsobuje, že luminofory s push-pull efektem jsou barevné^{8,23}. Maximum emise push-pull molekul lze upravit výměnou A a D. S rostoucí obtížností přesunu náboje v molekule stoupá energetický rozdíl mezi S_0 a S_1 , který ovlivňuje vlastnosti emisního spektra.

Zavedením silných substituentů, například kyano skupiny za A a dimethylamino skupiny za D dochází k silnému ICT, energetický rozdíl mezi S_0 a S_1 se snižuje a emitované záření je posunuto k delším vlnovým délkám. Naopak zavedením slabých substituentů, například vinyl za A a difenylamino skupiny za D je ICT slabý, energetický rozdíl mezi S_0 a S_1 je vysoký a emitované záření je posunuto ke kratším vlnovým délkám⁸.

2.2.2 Luminofory emitující v roztoku

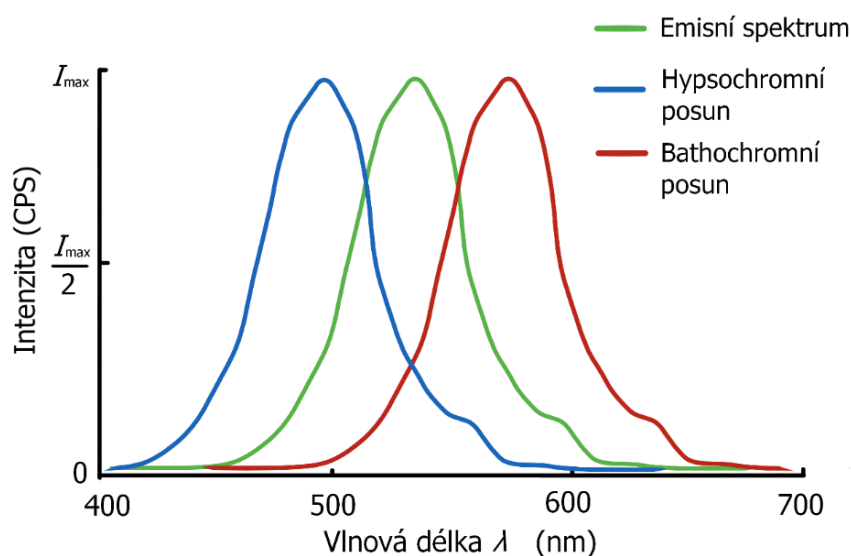
Převážná většina luminoforů vykazuje fluorescenci pouze v roztoku. Tyto luminofory mají typicky rigidní planární strukturu. V pevné fázi dochází k π - π interakcím mezi jednotlivými molekulami. Pokud je luminofor v tomto stavu excitován, energie je snadno disipována skrze π - π interakce. Tento jev se nazývá agregací vyvolané zhašení, anglicky *aggregation caused quenching* (ACQ). Rozpuštěním v roztoku dochází k izolaci molekul. Při excitaci v roztoku se dodaná energie disipuje obtížněji, excitovaná molekula snáze dosahuje základního stavu fluorescencí^{5,7,9,10}. Luminofory emitující v roztoku nacházejí uplatnění například v medicíně a biozobrazování¹⁰.

2.2.3 Solvatochromismus a spektrální posun

Důležitým aspektem fluorescence v roztoku je vliv rozpouštědla na molekuly luminoforu. Vlastnosti rozpouštědla a interakce mezi rozpouštědlem a luminoforem, jako například acidobazické reakce, redoxní reakce, ovlivnění tautomerie, utvoření vodíkových můstků, agregace molekul, nebo solvatace mohou ovlivnit strukturu, a tím i optické vlastnosti luminoforu, jako například hodnotu ϕ , τ , ϵ , nebo emisní a excitační spektra²⁴. Toto ovlivnění optických vlastností se nazývá *solvatochromismus*^{6,7,24}.

Podle snížení energie excitovaného stavu se solvatochromismus dělí na pozitivní a negativní:

- *Pozitivní solvatochromismus* nastává, pokud je luminofor v excitovaném stavu stabilizován interakcí s rozpouštědlem. Luminofor v takovém roztoku potřebuje pro excitaci méně energie, což se projeví posunem vrcholu excitačního, nebo emisního spektra k delším vlnovým délkám (Obr. 7). (*bathochromní posun*)²⁴.
- *Negativní solvatochromismus* naopak nastává, když je excitovaný luminofor destabilizován interakcí s rozpouštědlem, čímž dochází ke zvýšení potřebné energie pro excitaci luminoforu. Excitační, nebo emisní spektrum luminoforu v takovém roztoku je posunuto ke kratším vlnovým délkám (Obr. 7) (*hypsochromní posun*)²⁴.



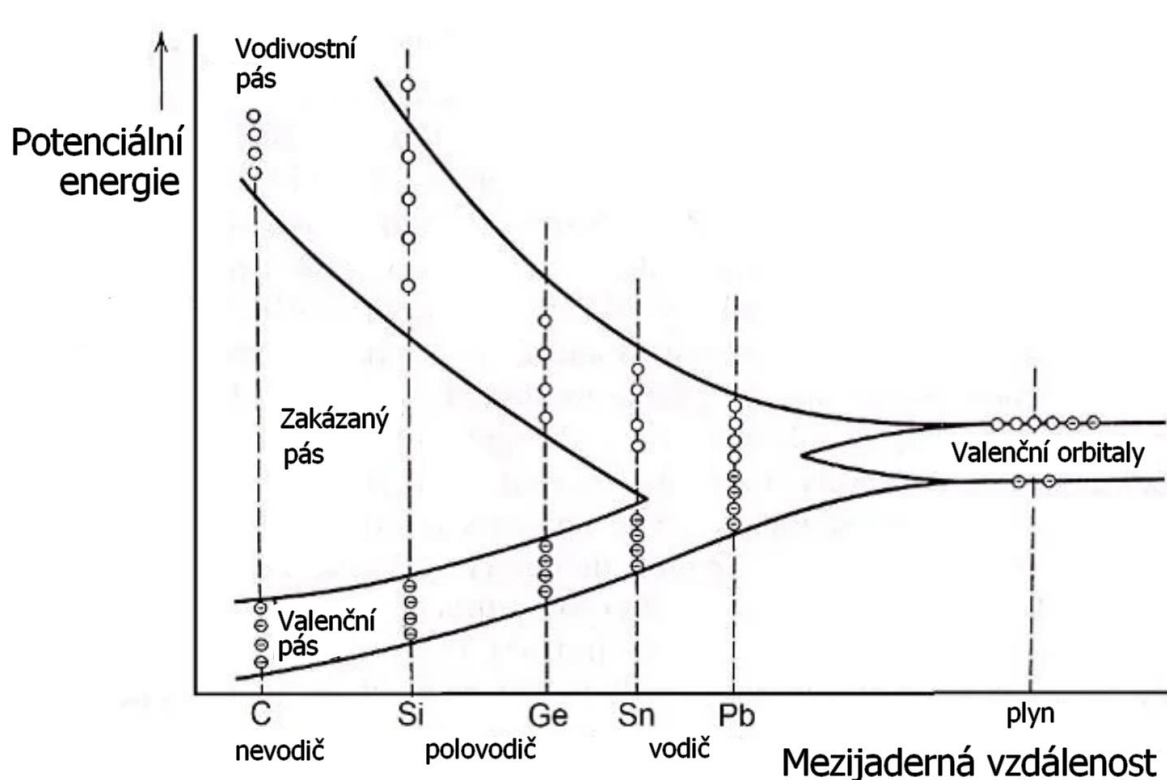
Obr. 7: Náčrtek možného emisního spektra luminoforu a jeho hypsochromního a bathochromního posunu

2.2.4 Luminofory emitující v pevném skupenství

Ačkoliv většina luminoforů vykazuje fluorescenci pouze v roztoku, existují luminofory, které naopak vykazují fluorescenci pouze v pevném skupenství, anglicky zvanou solid state fluorescence (SSF). Struktura těchto luminoforů obsahuje vazby, kolem kterých je možná rotace, nebo změna konformace. Pokud jsou tyto molekuly excitovány v roztoku, snadno disipují energii pomocí rotace, vibrace a změny konformace své struktury, takže fluorescence není umožněna. V pevné fázi je konformace molekul stabilizována interakcemi v krystalické mřížce, rotační a vibrační pohyby jsou omezeny, a tím je upřednostněna fluorescence. Tento jev se nazývá agregací indukovaná emise (AIE). Na rozdíl od luminoforů emitujících v roztoku u SSF luminoforů nedochází v pevné fázi k π - π interakcím. SSF je ovlivněna krystalickou strukturou, a případným polymorfismem krystalu. Luminofory schopné SSF se uplatňují v biozobrazování, ve vývoji organické elektroniky, organických solárních článků a senzorů^{9,10,25}.

2.2.5 Pásová struktura

V pevných látkách jsou elektrony blízko u sebe a navzájem se ovlivňují²⁰. V důsledku Pauliho vylučovacího principu nemohou obsadit stejnou energetickou hladinu, jak by tomu bylo u elektronů v izolovaných atomech. Proto v krystalu vznikají elektronové pásy tvořené diskretními energetickými stavy (Obr. 8). Šířka a vzdálenost energetických pásů závisí na blízkosti atomů v krystalu²⁰.



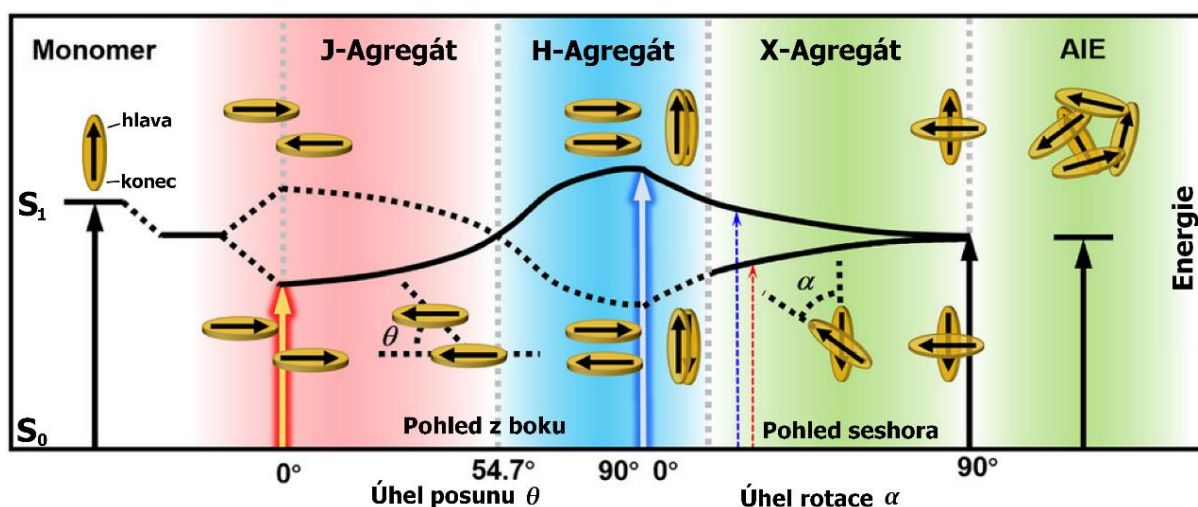
Obr. 8: Velikost a rozložení energetických pásů v závislosti na mezijaderné vzdálenosti, ilustrováno na příkladu prvků 14. skupiny v krystalické formě (C ve formě diamantu) (převzato z²⁰, přeloženo)

Energetické rozdíly mezi jednotlivými energetickými stavy jsou poměrně malé, elektrony mezi nimi mohou volně přecházet po přijetí tepelné energie. Valenční pás obsahuje valenční elektrony vázané k atomům. Vodivostní pás obsahuje energetické hladiny, ve kterých se vyskytují volné elektrony. Mezi elektronovými pásy polovodičů a nevodičů neexistují energetické hladiny. Tento úsek se nazývá zakázaný pás. Velikost zakázaného pásu odpovídá nejmenší energii potřebné k excitaci elektronu. Přechod elektronů mezi valenčním a vodivostním pásem luminoforu má za následek fluorescenci²⁰⁻²².

2.2.6 Agregáty

Molekuly luminoforu při krystalizaci, nebo ve špatně interagujících rozpouštědlech, zaujmají uspořádání zvané agregát. Jedná se o pravidelné opakované rozmístění molekul v krystalu, které mění energii nutnou k vytvoření excitovaného stavu molekul. Typ agregátu je ovlivněn molekulární strukturou luminoforu, konformací molekuly a podmínkami při agregaci. Pro popis jednotlivých typů agregátů a mezimolekulárních interakcí, které v jejich rámci probíhají, se rozlišují části molekuly: „hlava“ (*head*), „strana“ (*side*) a „konec“ (*tail*)^{10,25}. Agregáty se dělí na tyto typy:

- H-agregát je tvořen molekulami, které jsou na sebe paralelně navrstvené tak, že dochází k π - π interakci (Obr. 9). Tento typ agregátu snižuje intenzitu fluorescence a způsobuje poměrně velký hypsochromní posun excitačního spektra (odtud pochází označení „H-agregát“). Zároveň je díky zmíněné π - π interakci umožněna vysoká pohyblivost náboje v agregátu, což je velmi využíváno v organických solárních článcích a dalších elektronických aplikacích^{10,25}.
- J-agregát je tvořen vrstvami rovnoběžných molekul, které jsou oproti sobě posunuté o úhel θ . Hodnota θ u J agregátů se pohybuje v rozmezí 0-54,7°, vyšší hodnoty jsou přiřazeny H-agregátu (Obr. 9). Díky posunu molekul se projevují interakce mezi hlavou jedné a koncem druhé molekuly, které snižují energii excitovaného stavu, a tím způsobují bathochromní posun excitačního spektra a zvýšenou intenzitu fluorescence. Mezi molekulami dochází k částečné π - π interakci, díky čemuž můžou tyto agregáty nalézt využití v optoelektronice, nebo ve vývoji organických laserů^{10,25}.
- X-agregát je tvořen molekulami, které jsou oproti sobě natočené o určitý úhel α . (Obr. 9). Natočením molekul je zamezena π - π interakce, a tím je výrazně zvýšena intenzita fluorescence. Zformování X-agregátu je dosaženo přidáním prostorově objemných substituentů, které stericky brání vytvoření jiného typu agregátu²⁵.

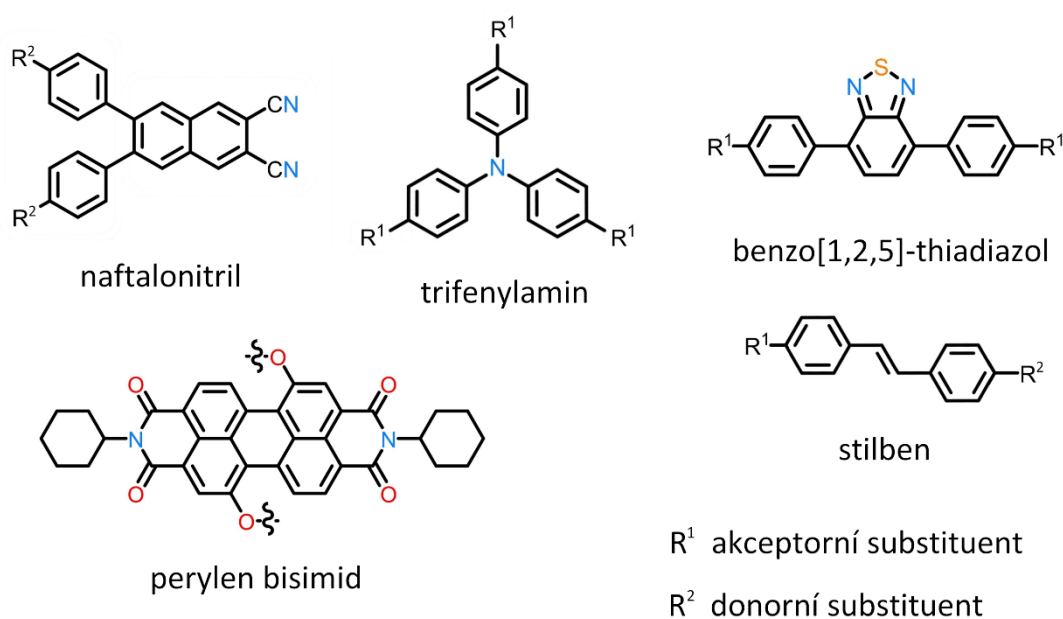


Obr. 9: Znárodnění jednotlivých typů agregátů a jejich energetické náročnosti v závislosti na jejich vnitřní struktuře (převzato z²⁵, upraveno a přeloženo)

2.3 Dual state emitters

Luminofory emitující v pevném skupenství i v roztoku se anglicky nazývají *dual-state emitters* (DSE). Kvůli strukturálním rozdílům, které jsou popsány v kapitolách 2.2.2 a 2.2.4, převážná většina luminoforů emituje pouze v roztoku, nebo v pevné fázi. Pro dosažení struktury DSE se využívá dvou přístupů: *Klasický*, při kterém jsou kombinovány skupiny emitující v roztoku (*statory*) se skupinami vykazujícími SSF (*rotory*), nebo *neklasický*, při kterém je vytvořena zcela nová struktura, která je z části rigidní i pohyblivá^{9,10}.

V klasickém přístupu budování DSE jsou využity například struktury na bázi naftalonitrilu, trifenylaminu, benzo[1,2,5]-thiadiazolu, perylen bisimidu, nebo stilbenu (Obr. 10). Tyto struktury jsou substituovány, aby bylo dosaženo push-pull efektu⁹.



Obr. 10: Strukturální vzorce a názvy molekul, jejichž deriváty patří mezi DSE; naznačeno umístění substituentů (převzato z⁹, upraveno)

2.3.1 Optické vlastnosti DSE

Daný DSE má obvykle rozdílné vlastnosti fluorescence při emisi v roztoku a při SSF. Rozdíly ve fluorescenci mohou nastat například v emisním a excitačním spektru, ϕ a τ . Nejčastěji srovnávaná optická vlastnost je kvantový výtěžek, který se může výrazně lišit. Při porovnávání fluorescence v roztoku a SSF je nutné brát v potaz vliv různých rozpouštědel⁹.

Stejně síly fluorescence DSE v obou stavech dosud nebylo dosaženo kvůli omezením molekulární struktury⁹. Aby byl luminofor klasifikován jako DSE, jeho ϕ v obou fázích musí být podobně vysoké. Přípustný rozdíl mezi hodnotami ϕ zatím nebyl jednoznačně zaveden. Pokud luminofor emituje v obou fázích, ale ϕ v jedné z fází je výrazně silnější než v druhé, označuje se jiným názvem podle toho, ve které fázi emituje intenzivněji:

- Luminofory, které mají ϕ výrazně vyšší při SSF než při emisi z roztoku, se anglicky nazývají *aggregation-caused emission weakeners* (ACEW)⁹.
- Luminofory, které naopak mají ϕ výrazně vyšší při emisi z roztoku než při SSF, se anglicky nazývají *aggregation-induced emission enhancers* (AIEE)⁹.

2.3.2 Excitony a excimery

Absorpcí fotonu a následným přeuspořádáním elektronů v molekule vzniká nestabilní částice, zvaná *exciton*. Díky přesunu energie mezi molekulami může být exciton delokalizován napříč několika molekulami. Pokud je v okolí excitonu energetická past, exciton s ní interaguje a deexcituje se do původní formy. Energie zachycená energetickou pastí je nezářivými přechody přeměněna na teplo. Energetické pasti se z převážné většiny vyskytují na povrchu krystalu, proto je intenzivnější SSF pozorována v monokrystalických formách, oproti polykrystalickým a práškovým formám^{5,10-12}.

Zvýšení SSF lze dosáhnout zamezením delokalizace excitonů, například tvorbou excitovaných dimerů nazývaných *excimery*. Excimery jsou útvary v krystalu tvořené dvěma molekulami, mezi kterými dochází k výraznému přesunu náboje vytvořený excitací. Jednotlivé dimery jsou od sebe výrazně vzdáleny, čímž je zabráněno migraci náboje. Díky těmto strukturám lze excitony lokalizovat a zabránit jejich zániku^{5,10-12}.

Excimery lze získat krystalizací dimerů polycyklických aromatických uhlovodíků s prostorově objemnými substituenty. Tyto substituenty brání bližší interakci jednotlivých dimerů. Mezi molekulami dimeru dochází k π - π interakci, která stabilizuje strukturu dimeru a usnadňuje přesun náboje. Další způsob vytvoření excimerů je krystalizace látky do krystalu se střídajícími se dimery v rámci sloupců. Tyto krystaly tvoří některé látky ze skupiny difenylaminodifenylstilbenů (DPA-DPS)^{11,12}, jejichž excimery intenzivně vyzařují v infračervené oblasti. Fenylové skupiny navázané na stilben brání výše popsané interakci dimerů. Kromě fenylových substituentů však tvorbu dimerů významně ovlivňuje také navázaná A skupina¹².

2.3.3 DSE na bázi stilbenu

Luminofory zkoumané v této bakalářské práci jsou push-pull substituované deriváty stilbenu. Rozložení D a A skupin na stilbenu je D- π -A, přičemž difenylamin je použit jako D substituent a za A jsou použity různé elektronakceptorní skupiny^{8,11,12}. Z výsledků výzkumu DPA-DPS vyplynulo, že změna A substituentu u DPA-DPS způsobuje těžko předvídatelnou změnu kvantového výtěžku¹¹.

U derivátů stilbenu je SSF závislá na krystalické struktuře a tvorbě excimerů. Jak ukázal výzkum, DPA-DPS s navázaným dikyanovinylem (DPA-DPS-DCV), nebo karbaldehydem (DPA-DPS-CHO) tvoří polymorfy, z nichž všechny jsou schopny fluorescence¹². Z tohoto výzkumu bylo zjištěno, že DPA-DPS mohou být polymorfní a při jejich měření nutné brát v potaz krystalickou strukturu. Z důvodu omezeného množství vzorků však bude vliv polymorfismu v této bakalářské práci při měření zanedbán.

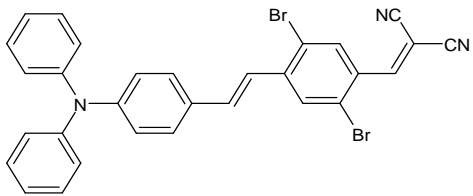
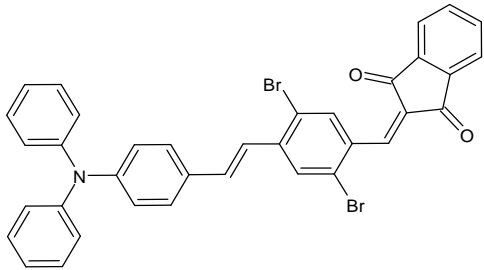
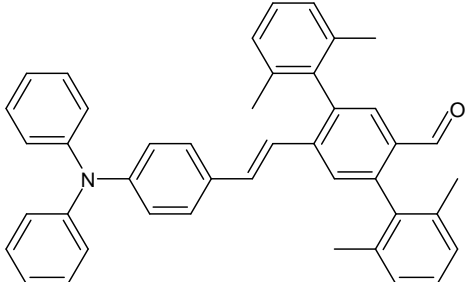
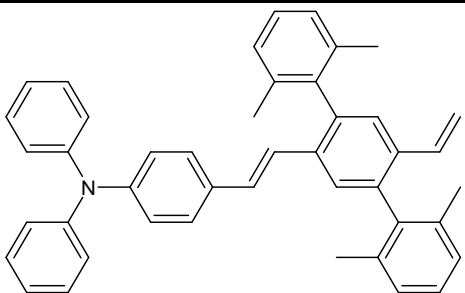
Pro vytvoření excimerů jsou na stilben navázány dvě fenylové skupiny, nebo jiné prostorově objemné substituenty, které stericky brání zániku excimeru^{11,12}, jak je popsáno v kapitole 2.3.2. Jak ukázal předchozí výzkum DPA-DPS, fenylové skupiny nedokáží pokaždé zachovat strukturu excimerů¹¹. V experimentální části této bakalářské práce budou měřeny deriváty stilbenu s navázanými *meta*-xylen-2-yl (DPA-D26XS), nebo atomy Br (DPA-DBrS). Protože *meta*-xylen-2-yl je strukturně velmi podobný fenylu, mohl by mít podobně účinný sterický efekt, jako fenyl. U obou DPA-D26XS lze proto předpokládat vznik excimerů. U zkoumaných DPA-DBrS by se mohl kvůli navázaným Br projevit IHAЕ, a proto jejich kvantové výtěžky mohou být nízké.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Látky studované v rámci této bakalářské práce byly syntetizovány na fakultě chemicko-technologické univerzity Pardubice výzkumnou skupinou prof. Ing. Aleše Imramovského, Ph.D. Kompletní seznam a vlastnosti studovaných látek je popsán v Tab. 1:

Tab. 1: Specifikace studovaných látek

Strukturní vzorec	Označení a vlastnosti	
	Zkrácený název:	DPA-DBrS-DCV
	Semisystematický název:	Difenylamin-dibromstilben-dikyanovinyl
	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹):	581,30
	Zkrácený název:	DPA-DBrS-IOO
	Semisystematický název:	Difenylamin-dibromstilben-indandion
	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹):	661,38
	Zkrácený název:	DPA-D26XS-CHO
	Semisystematický název:	Difenylamin-di(2,6-xylyl)stilben-karbaldehyd
	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹):	583,76
	Zkrácený název:	DPA-D26XS-V
	Semisystematický název:	Difenylamin-di(2,6-xylyl)stilben-vinyl
	Molární hmotnost (g·mol ⁻¹):	581,79

Jako rozpouštědlo pro přípravu roztoků jsme použili 99,8% dichlormethan od firmy ROTISOLV® (plný název výrobku je Dichlormethan ROTISOLV® ≥99,8 %, UV/IR Grade).

3.2 Použité přístroje a postup měření

Při měření optických vlastností jsme postupovali takto:

Při měření látky v roztoku jsme nejprve změřili absorpční spektra a ϵ , poté excitační a emisní spektra, poté ϕ , a nakonec τ . Při měření pevné látky jsme postupovali obdobně, kromě změření absorpčních spekter a ϵ , které pro pevnou fázi nejsou měřitelné.

Pro změření optických vlastností jsme použili tyto přístroje:

- Pro zjištění ϵ jsme měřili kalibrační roztoky na spektrofotometru Varian Cary 50 UV-Vis
- Emisní a excitační spektra a hodnoty ϕ jsme změřili na modulárním spektrofluorometru Horiba Fluorolog®-3, pro měření ϕ jsme připojili modul Quanta- ϕ F-3029 Integrating Sphere
- Dobu života fluorescence jsme změřili na přístroji Horiba Jobin Yvon FluoroCube lifetime spectrofluorometer
- Chemikálie pro přípravu roztoků jsme vážili na analytických vahách SCALTEC SPB 32

3.2.1 Příprava roztoků

Při přípravě roztoků studovaných látek jsme postupovali následovně:

- Připravili jsme zásobní roztok rozpuštěním několika mg dané látky v přibližně 10 ml DCM.
- Ze zásobního roztoku jsme připravili řadu kalibračních roztoků. První kalibrační roztok jsme připravili z několika ml zásobního roztoku, které jsme dořídili DCM na objem 10 ml. Dávkovaný objem zásobního roztoku byl zvolen podle koncentrace zásobního roztoku.
- Následující zásobní roztok jsme připravili smícháním 5 ml předchozího roztoku s 5 ml DCM.

Pro každou studovanou látku jsme připravili 7 kalibračních roztoků. Pro přesné stanovení koncentrací byly všechny nadávkované chemikálie zváženy na analytických vahách SCALTEC SPB 32.

Při přípravě roztoků DPA-D26XS-CHO došlo ke znehodnocení 7. kalibračního roztoku, proto nebyl zahrnut do dalších měření a kalibrační řada DPA-D26XS-CHO obsahuje pouze 6 roztoků.

3.2.2 Stanovení molárního absorpčního koeficientu

Pro změření optických vlastností studovaných látek v roztocích jsme nejdříve museli zjistit jejich molární absorpční koeficienty, aby při měření ostatních optických vlastností neměly měřené roztoky příliš nízkou koncentraci, nebo nedocházelo k samozhášení. Molární absorpční koeficienty studovaných látek jsme stanovili následujícím postupem:

- Připravili jsme řadu roztoků o různých koncentracích dané látky, jejichž absorpční spektra jsme změřili na přístroji Varian Cary 50 UV-Vis v křemenných kyvetách s optickou drahou 1 cm.
- Vyhodnocením naměřených absorpčních spekter jsme zjistili vlnovou délku λ_{\max} , při které absorpční spektrum studované látky dosahuje maxima.
- Pro stanovení ϵ byla vybrána absorpční spektra, jejichž maximum nepřesahovalo hodnotu $A = 1$.
- Hodnoty absorbance při λ_{\max} jsme vynesli do grafu v závislosti na koncentraci měřených roztoků.

- Následným proložením kalibrační přímkou s průsečíkem v bodě (0;0) jsme zjistili hodnotu ε ze směrnice kalibrační přímky uplatněním Bouguer-Lambert-Beerova zákona (5):

$$\varepsilon = \frac{a}{l} \quad (5)$$

Kde a je směrnice lineární závislosti $A = f(c)$, ε je molární absorpční koeficient a l je optická dráha.

Přesnost proložení je charakterizována koeficientem R^2 . Přesnost proložení mohou snižovat odlehle body, které mohou vznikat v důsledku nepřesnosti měření u velmi nízkých koncentrací, nebo při koncentracích, u kterých je $A \geq 1$. Tyto body je při prokládání nutno zanedbat.

3.2.3 Měření emisních a excitačních spekter

Emisní a excitační spektra studovaných látek jsme měřili na spektrofluorometru Horiba Fluorolog@-3 ovládaném programem FluorEssence. Tento přístroj je kalibrován na měření spekter v rozmezí vlnových délek 250-850 nm, přičemž v rozmezí 700-850 nm je snižená přesnost měření. Takto omezený vlnový rozsah se ukázal nedostatečný pro změření plného emisního spektra DPA-DBrS-IOO v roztoku DCM, jak je blíže popsáno v kapitole 4.3. Měření probíhalo následovně:

- Pokud jsme měřili spektra látky v roztoku, vybrali jsme roztok, jehož A byla v rozmezí hodnot 0,2-0,3 a tento roztok jsme nadávkovali do křemenné kyvety. Kyvetu s roztokem jsme vložili do spektrofluorometru.
- Pokud jsme měřili spektra pevné látky, umístili jsme několik krystalků dané látky do držadla na pevné vzorky, držadlo vložili do spektrofluorometru a ozařovanou plochu se vzorkem natočili o 60° tak, aby nedocházelo k odražení excitačního paprsku do detektoru.
- Nejdřív jsme změřili emisní spektra. Emisní spektrum jsme měřili při konstantní λ excitačního záření (dále λ_{ex}). Kvůli podobným rozměrům excitační šterbiny a λ_{ex} jsme předpokládali vnik harmonických násobků excitačního záření do detektoru. Proto jsme nastavili měření tak, aby se hodnoty λ emisního záření (dále λ_{em}) pohybovaly v rozmezí $\lambda_{ex}+10$ nm až $2\cdot\lambda_{ex}-10$ nm, aby se předešlo ozáření, a tím i poškození detektoru vedlejším maximem excitačního záření.
- Emisní spektrum jsme změřili vždy pro několik různých hodnot λ_{ex} aby byl rovnoměrně pokryt celý rozsah měřitelných vlnových délek.
- Všechna naměřená emisní spektra jsme porovnali mezi sebou, abychom si ověřili, jestli při všech použitých λ_{ex} mají stejný tvar. Různé tvary emisního spektra při různých λ_{ex} by ukazovaly na přítomnost několika různých útvarů schopných fluorescence, například excimerů. Poté jsme zjistili vlnové délky $\lambda_{em,max}$ odpovídající maximu emise.
- Pro všechny $\lambda_{em,max}$ jsme naměřili excitační spektra, u kterých jsme opět z důvodů vniku harmonických násobků záření nastavili rozmezí λ_{ex} na hodnoty $0,5\cdot\lambda_{em}+10$ nm až $\lambda_{em}-10$ nm.
- Porovnáním excitačních spekter jsme ověřili, jestli při všech $\lambda_{em,max}$ mají stejný tvar. Také jsme zjistili, při kterých vlnových délkách $\lambda_{ex,max}$ dosahuje měřená látka maxima excitace.
- Pro všechny $\lambda_{ex,max}$ jsme doměřili emisní spektra
- Z naměřených emisních spekter jsme vybrali takové, které přehledně ukazuje všechna maxima excitace. K vybranému excitačnímu spektru jsme přiřadili emisní spektrum, které přehledně ukazuje všechna maxima emise.

U dvou roztoků bylo naměřeno více různých excitačních a emisních spekter. V těchto případech jsme vybrali takové emisní spektrum, které odpovídá maximu absorpčního spektra. K vybranému emisnímu spektru jsme přiřadili excitační spektrum, v jehož maximu jsme vybrané emisní spektrum měřili.

3.2.4 Stanovení kvantového výtěžku

Kvantové výtěžky jsme změřili na modulárním spektrofotometru Horiba Fluorolog®-3, ke kterému jsme připojili integrační sféru Quanta-φ F-3029 Integrating Sphere.

Při měření kvantových výtěžků látek v roztoku jsme jako vzorek použili roztok dané látky o absorpenci v rozmezí hodnot 0,2-0,3. Jako blank bylo použito čisté rozpouštědlo, tedy 99,8% DCM. Při měření pevných látek bylo jako vzorek použito několik krystalků dané látky na skleněné podložce. Jako blank jsme použili destičku vyrobenou ze Spectralonu®.

Kvantové výtěžky jsme změřili následovně:

- Integrační sféru jsme připojili ke spektrofotometru optickým kabelem, který do sféry přivádí excitační záření. Optický kabel jsme vždy zapojili tak, aby přímo ozařoval měřený vzorek, nebo blank.
- Do integrační sféry jsme vložili vzorek a změřili jeho emisní spektrum pro λ_{ex} , při které jsou v emisním spektru zahrnuta všechna maxima emise.
- Pro stejnou λ_{ex} jsme změřili emisní spektrum blanku, které mělo stejný rozsah, jako emisní spektrum vzorku.
- Měření spektra excitačního záření jsme nastavili tak, aby spektrum pokrývalo rozsah vlnových délek $\lambda_{ex}-20$ nm až $\lambda_{ex}+20$ nm, abychom ve spektru zahrnuli celou oblast vrcholu excitačního záření. Aby nedošlo k poškození detektoru, při měření excitačního záření byl použit filtr. Nejprve jsme změřili spektrum excitačního záření pro blank.
- Při měření spektra excitačního záření pro vzorek jsme použili stejný rozsah vlnových délek a stejný filtr, jako při měření blanku.
- Hodnotu ϕ jsme nechali vypočítat v programu FluorEssence. Při výpočtu jsme zahrnuli vliv filtru na intenzitu excitačního záření. Stanovení ϕ jsme provedli u každé látky třikrát, abychom si ověřili, že hodnota ϕ je konstantní v čase.

3.2.5 Stanovení doby života fluorescence

Dobu života jsme změřili pomocí přístroje Horiba Jobin Yvon FluoroCube lifetime spectrofluorometer, který je ovládaný programem DataStation. Program DataStation měří dobu života metodou TCSPC. Měření probíhalo následovně:

- Pokud jsme měřili τ látky v roztoku jako vzorek jsme použili roztok dané látky v křemenné kyvetě. Jako blank jsme použili ludox v kyvetě o stejné optické dráze, jako má kyveta se vzorkem.
- Pokud jsme měřili τ pevné látky, jako vzorek jsme použili několik krystalků dané látky v držáku, která byla použita také při měření excitačního záření.
- Nejprve jsme v programu DataStation nastavili měření tak, aby probíhalo, dokud nebude ve vrcholu funkce rozložení fotonů v čase dosaženo hodnoty 10 000 zaznamenaných fotonů. Poté jsme pro excitaci vzorku zvolili monochromatický laser o vlnové délce, která se co nejdříve blíží $\lambda_{ex,max}$ dané látky.
- Vložili jsme vzorek do přístroje a nastavili detekci fotonů na $\lambda_{em,max}$ dané látky. Poté jsme nastavili šířku štěrbinu, při které byla intenzita záření dopadajícího na detektor vhodná, a spustili měření fluorescence vzorku.

- Po změření vzorku jsme nastavili detekci fotonů na vlnovou délku použitého laseru. Rozměry štěrbin a ostatní parametry měření jsme nechali stejné a začali jsme měřit excitační výboj. Pokud jsme měřili τ látky v roztoku, při měření excitačního výboje jsme excitační záření nechali procházet kyvetou s blankem. Pokud jsme měřili τ pevné fáze, nechali jsme při měření excitačního výboje procházet excitační záření vzorkem. Aby nedošlo k poškození detektoru vysokou intenzitou excitačního výboje, do dráhy paprsku jsme vložili filtr.
- Po změření vzorku i excitačního výboje jsme naměřená data vyhodnotili v programu DAS6, který automaticky prokládá data exponenciální křivkou, a poté z koeficientů této křivky vypočítá dobu života fluorescence.

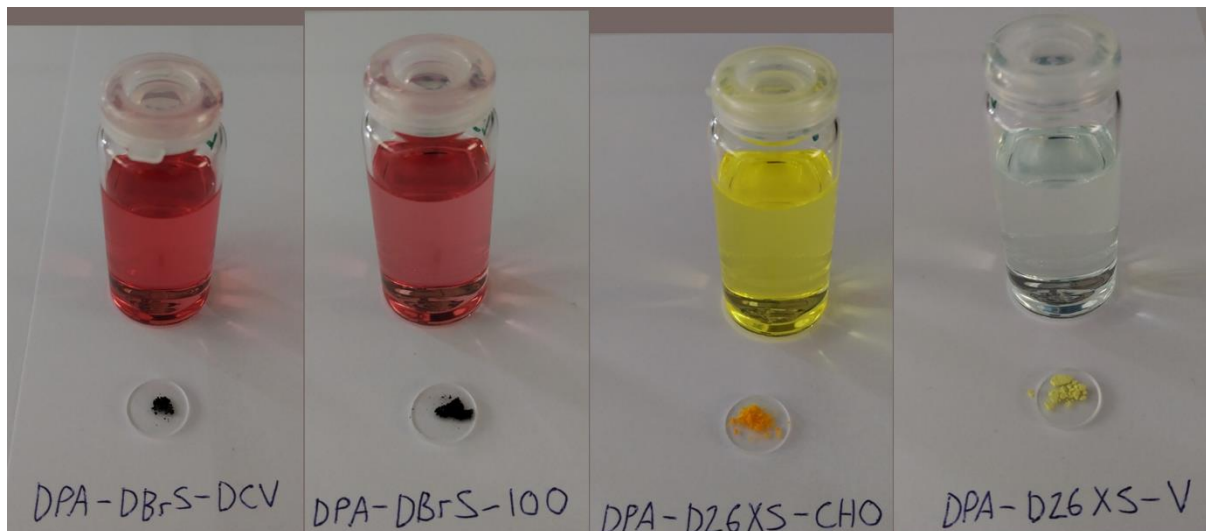
Shoda modelové křivky s naměřenými daty je vyjádřena koeficientem χ^2 . Přesnost proložení dat modelovou křivkou jsme zkontrolovali a podle potřeby zadali požadavek pro prokládání dat křivkou složenou z několika exponenciál. Se zvyšujícím se počtem exponenciál výsledná křivka přesněji prokládá naměřená data, zároveň se u takové křivky předpokládá existence různých útvarů schopných fluorescence. Počet exponenciál popisujících modelovou křivku by proto měl být co nejnižší. Při měření τ v roztoku jsme uvažovali pouze přítomnost jednotlivých molekul luminoforu v rozpouštědle, proto jsme data fluorescence látek v roztoku proložili jednoduchou exponenciální křivkou. Protože v pevné fázi mohou kromě jednoduchých molekul vykazovat fluorescenci i excimery, nebo jiné útvary, očekáváme, že pro jejich proložení může být třeba použít křivku popsanou několika exponenciálami.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

V této části bakalářské práce si klademe za cíl charakterizaci optických vlastností látek popsaných v kapitole 3.1 v roztoku DCM a pevné fázi. Zjištěné výsledky uvedeme do vztahu se strukturou studovaných látek a jejich interakcí s DCM.

4.1 Vzhled studovaných látek

Vzhled studovaných látek v roztoku a pevné fázi bez excitace UV zářením je ilustrován na Obr. 11. Fluorescence studovaných látek v pevné fázi je ukázána na Obr. 12 a fluorescence roztoků je ukázána na Obr. 13.

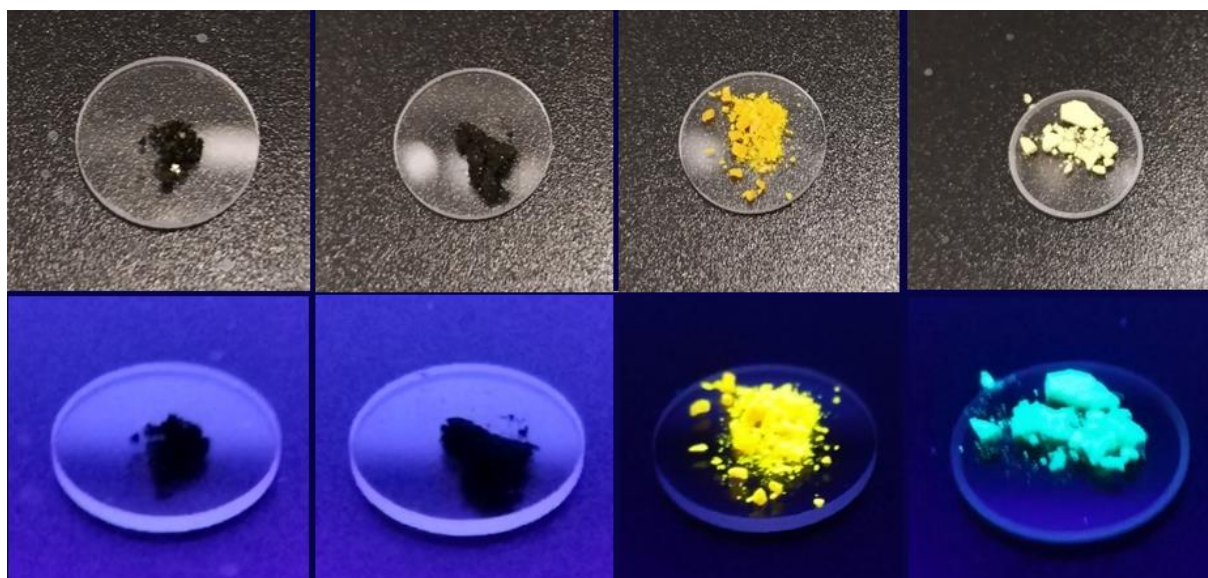


Obr. 11: Fotografie studovaných látek v pevné fázi a v roztoku DCM; pořadí látek zleva doprava: DPA-DBrS-DCV, DPA-DBrS-100, DPA-D26XS-CHO, DPA-D26XS-V

Z pozorování je patrné, že oba deriváty DPA-DBrS mají podobné optické vlastnosti; v pevné fázi jsou tmavé a jejich roztoky v DCM jsou červené (Obr. 11), což naznačuje, že absorbují záření z většiny viditelného spektra a propouštějí pouze delší vlnové délky odpovídající červené barvě. Tyto vlastnosti jsou nejspíš způsobeny velmi silným push-pull efektem, kterého se účastní také atomy Br.

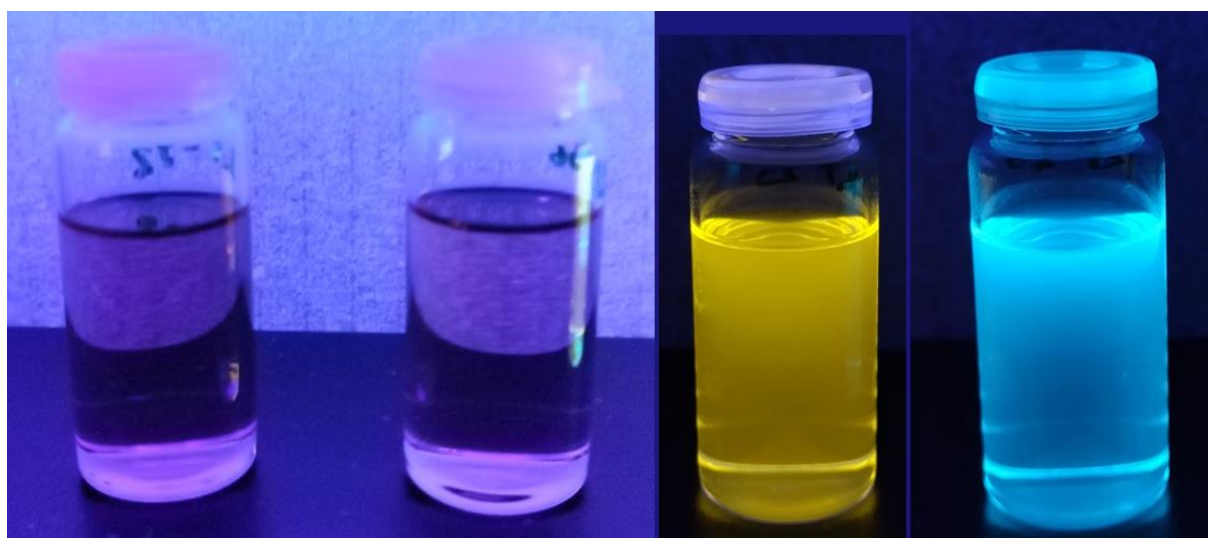
DPA-D26XS-CHO je v pevné fázi oranžovožlutý, jeho roztok v DCM je sytě žlutý (Obr. 11). Pozorované zabarvení mohlo být způsobeno absorpcí krátkých vlnových délek viditelného spektra, což bylo způsobeno slabším push-pull efektem oproti derivátům DPA-DBrS.

DPA-D26XS-V je v pevné fázi světle žlutý, jeho roztok je téměř bezbarvý (Obr. 11). Při pozorování roztoku DPA-D26XS-V na denním světle byla patrná slabá azurová luminiscence. Z pozorování roztoku jsme vyvodili, že nejspíš absorbuje blízké UV záření a emituje krátké vlnové délky viditelného spektra, což může být způsobeno relativně slabým push-pull efektem. Žlutá barva pevné fáze oproti roztoku naznačuje, že se u této látky může uplatňovat solvatochromismus a dochází k hypsochromnímu posunu excitačního spektra.



Obr. 12: Fotografie studovaných látek na denním světle (nahore) a ozářené UV zářením (dole); pořadí látek zleva doprava: DPA-DBrS-DCV, DPA-DBrS-IOO, DPA-D26XS-CHO, DPA-D26XS-V

Při pozorování studovaných látek vystavených UV záření jsme zjistili, že oba deriváty DPA-DBrS nevykazují fluorescenci viditelného záření (Obr. 12, Obr. 13). Předpokládáme, že se u těchto látek uplatňuje IHAE, zároveň tyto látky mohou emitovat až v infračervené oblasti. Oproti tomu oba deriváty DPA-D26XS vykazují poměrně silnou fluorescenci (Obr. 12, Obr. 13). Pozorované vlastnosti fluorescence se mezi pevnou fází a roztokem dané látky téměř neliší (Obr. 12, Obr. 13), emisní spektra tedy nejsou solvatochromismem viditelně ovlivněna.



Obr. 13: Fotografie roztoků studovaných látek v DCM ozářených UV zářením; pořadí roztoků látek zleva doprava: DPA-DBrS-DCV, DPA-DBrS-IOO, DPA-D26XS-CHO, DPA-D26XS-V

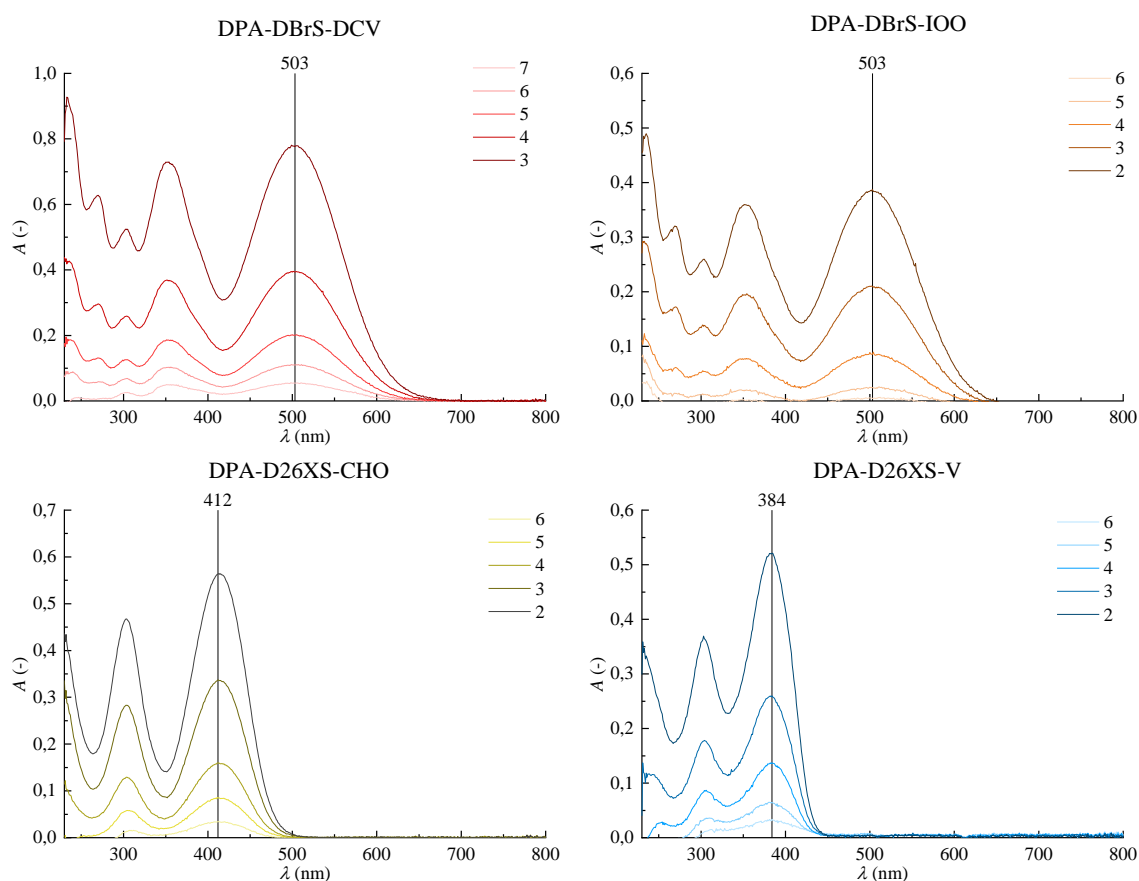
4.2 Absorpční spektra a molární absorpční koeficienty

Pro změření ε byly jsme připravili kalibrační řady roztoků v DCM, jejichž koncentrace jsou uvedeny v Tab. 2. Při přípravě 7. roztoku DPA-D26XS-CHO došlo k jeho znehodnocení, proto jsme jej z kalibrační řady vyřadili.

Tab. 2: Koncentrace roztoků kalibračních řad

DPA-DBrS-DCV		DPA-DBrS-IOO		DPA-D26XS-CHO		DPA-D26XS-V	
roztok	c (mol·dm ⁻³)	roztok	c (mol·dm ⁻³)	roztok	c (mol·dm ⁻³)	roztok	c (mol·dm ⁻³)
1	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	1	$(7,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	1	$(6,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	1	$(6,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$
2	$(1,41 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	2	$(1,42 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	2	$(1,57 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$	2	$(1,68 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$
3	$(6,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	3	$(8,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	3	$(9,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	3	$(9,2 \pm 0,10) \cdot 10^{-6}$
4	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	4	$(3,19 \pm 0,15) \cdot 10^{-6}$	4	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	4	$(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
5	$(1,67 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$	5	$(1,19 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	5	$(2,30 \pm 0,16) \cdot 10^{-6}$	5	$(2,20 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$
6	$(8,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	6	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	6	$(9,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	6	$(1,01 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$
7	$(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	7	$(3,13 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}$			7	$(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$

Absorpční spektra kalibračních roztoků jsou vynesena v grafech na Obr. 14. V těchto grafech jsme uvedli pouze spektra s maximem menším než 1, abychom na ně mohli uplatnit Bouguer-Lambert-Beerův zákon. V grafech na Obr. 15 jsou vyneseny závislosti A na c kalibračních roztoků v jejich maximu spolu s kalibračními přímkami a jejich rovnicemi, ze kterých jsme vypočítali ε .



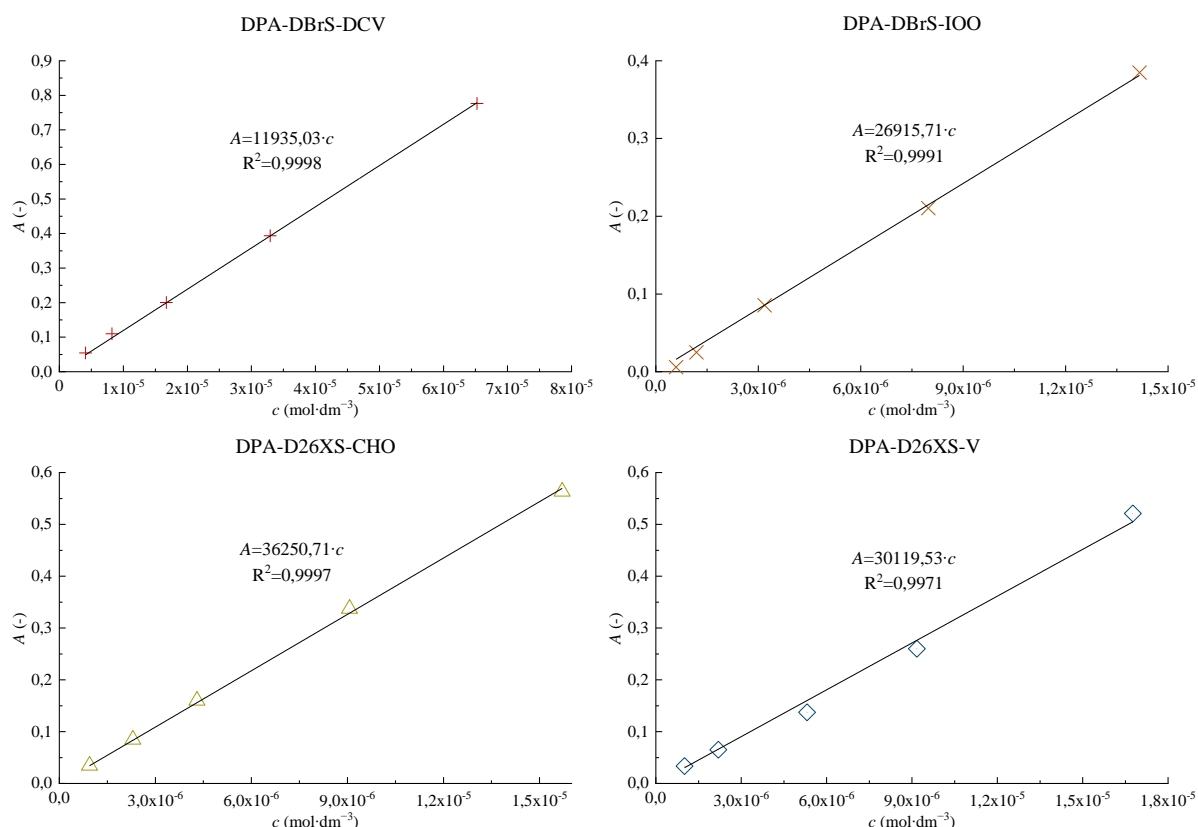
Obr. 14: Absorpční spektra kalibračních roztoků studovaných látek

Jak lze pozorovat na Obr. 14, absorpční spektra DPA-DBrS-DCV a DPA-DBrS-IOO jsou si velmi podobná, rozložení a tvar jejich vrcholů jsou téměř stejné. Tato spektra pokrývají vlnové délky blízkého UV záření a téměř celý rozsah viditelného spektra, což odpovídá sytě červené barvě roztoků těchto látek.

Podobnost absorpčních spekter derivátů DPA-DBrS by mohla být způsobena podobně silným push-pull efektem v těchto látkách, nebo také podobnou interakcí těchto látek s DCM.

Absorpční spektrum DPA-D26XS-CHO zahrnuje vlnové délky blízkého UV a části viditelného spektra, která odpovídá fialovému a modrému světlu, zatímco vlnové délky odpovídající zelenému až červenému světlu DPA-D26XS-CHO neabsorbuje vůbec. Tyto výsledky odpovídají pozorování sytě žluté barvy roztoku této látky. Absorpci kratších vlnových délek u DPA-D26XS-CHO oproti výše zmíněným derivátům DPA-DBrS lze vysvětlit slabším push-pull efektem, kvůli kterému vyžaduje DPA-D26XS-CHO více energie pro excitaci.

Maximum absorpčního spektra DPA-D26XS-V se nachází na pomezí viditelného spektra a blízkého UV záření. Převážná většina viditelného spektra není roztokem DPA-D26XS-V absorbována, což odpovídá našemu pozorování téměř průhledného roztoku (Obr. 11).



Obr. 15: Kalibrační přímky roztoků studovaných látek

Výsledné hodnoty ϵ jsou uvedeny v Tab. 3 spolu s vlnovými délkami, při kterých byly odečítány hodnoty A pro výpočet ϵ .

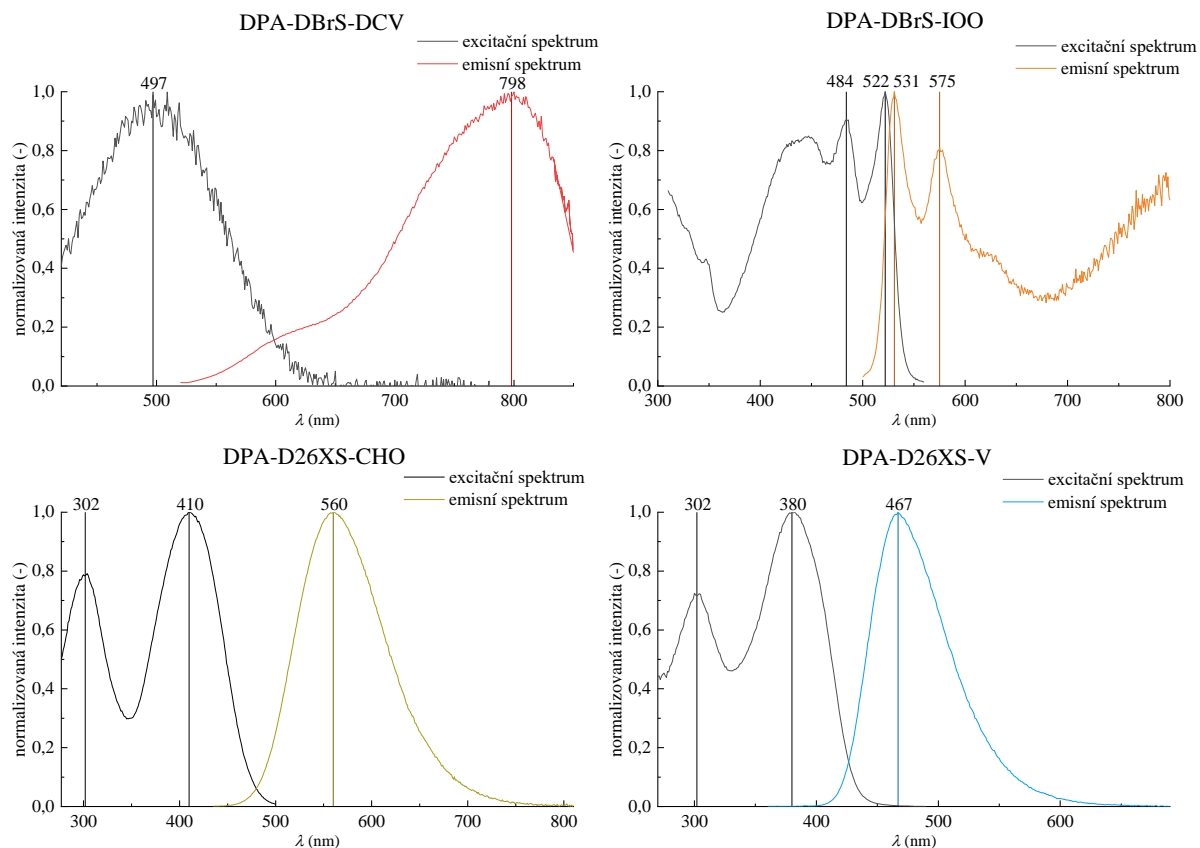
Tab. 3: Výsledné hodnoty ϵ roztoků studovaných látek spolu s λ , při kterých byly zjištěny

vzorec	$\lambda_{\text{abs.max}}$ (nm)	ϵ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
DPA-DBrS-DCV	503	11935
DPA-DBrS-IOO	503	26916
DPA-D26XS-CHO	412	36251
DPA-D26XS-V	384	30120

Jak lze vyčíst v Tab. 3, i když mají DPA-DBrS-DCV a DPA-DBrS-IOO velmi podobná absorpční spektra, výrazně se od sebe liší v hodnotách ϵ . Nejvyšší hodnotu ϵ má roztok DPA-D26XS-CHO, což by mohlo ovlivnit velikost jeho kvantového výtěžku

4.3 Emisní a excitační spektra

Naměřená excitační a emisní spektra roztoků studovaných látek jsou uvedena na Obr. 16. Excitační a emisní spektra studovaných látek v pevné fázi jsou uvedena na Obr. 17.



Obr. 16: Excitační a emisní spektra studovaných látek v roztoku DCM

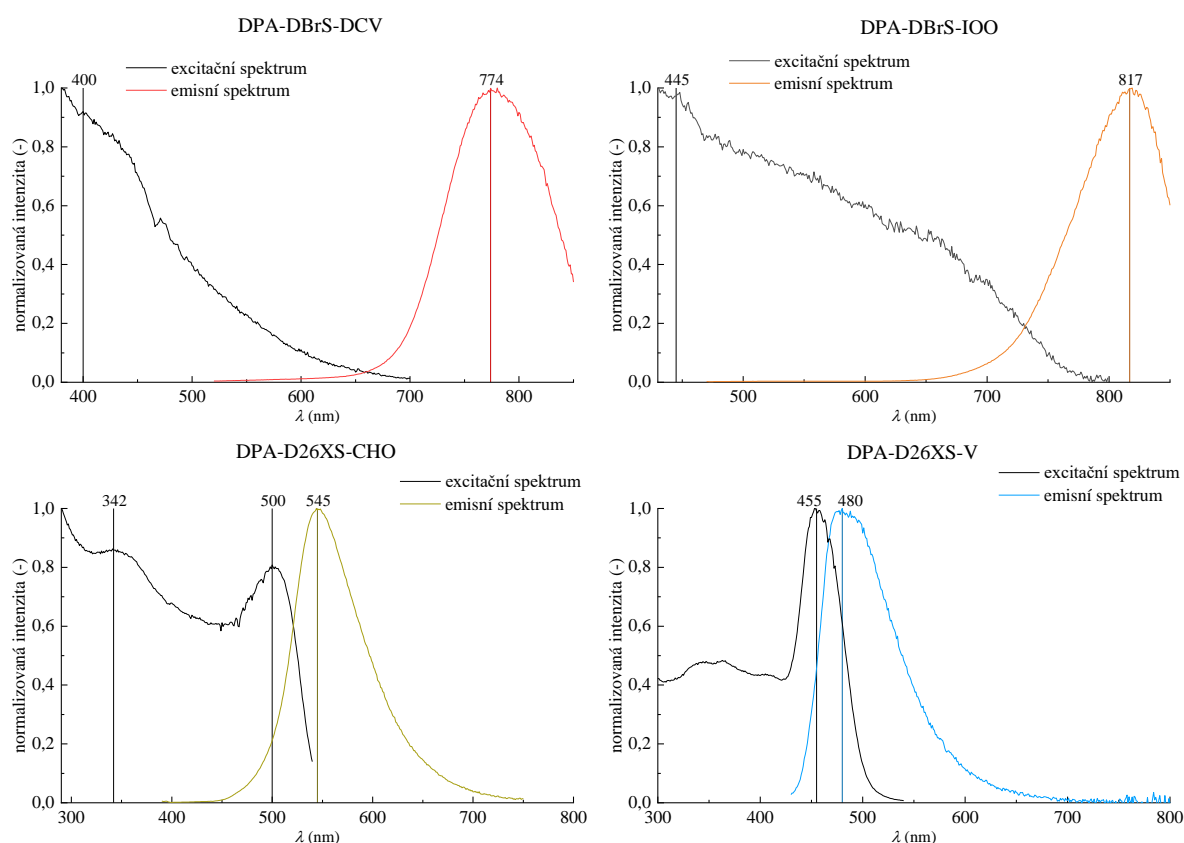
Excitační a emisní spektra pro roztoky v DCM jsme úspěšně naměřili a vyhodnotili u všech studovaných látek, kromě DPA-DBrS-IOO, u kterého bylo zjištěno více různých spekter s výraznými vrcholy při vlnových délkách v rozmezí 480-580 nm, které mají poměrně malý Stokesův posun.

Protože indandion je velmi silný A substituent, který by měl vytvořit silný push-pull efekt, a zároveň vzhled DPA-DBrS-IOO nenaznačuje fluorescenci při vlnových délkách okolo 580 nm, vyvozujeme, že vrcholy spekter naměřených pro roztok DPA-DBrS-IOO nenáleží fluorescenci DPA-DBrS-IOO, ale jiným luminiscenčním látkám. Zároveň jsme podle podobnosti s DPA-DBrS-DCV a předchozích výsledků vyvodili, že maximum emisního spektra DPA-DBrS-IOO by se mohlo vyskytovat při vlnových délkách kolem 850 nm, kde končí rozsah měřitelný použitým přístrojem. I přes očekávanou emisi u těchto vlnových délek nebylo excitační spektrum v rozmezí 800-850 nm změřeno kvůli nízké intenzitě fluorescence DPA-DBrS-IOO a vyšší nepřesnosti měření v tomto rozmezí vlnových délek.

Z důvodu velmi slabé fluorescence DPA-DBrS-IOO mohla být jeho spektra ovlivněna velmi nízkými koncentracemi znečišťujících látek o vyšší luminiscenci. (odhadujeme c v řádu 10^{-8} mol·dm⁻³). Tyto dodatečné látky se do roztoku mohly dostat z nedokonalě očištěných nástrojů, kterými jsme dávkovali DPA-DBrS-IOO, znečištěním kvety, nedokonalou separací reaktantů při syntéze DPA-DBrS-IOO, nebo rozkladem DPA-DBrS-IOO v průběhu skladování či měření. Očekáváme, že při měření v jiném polárním rozpouštědle, například fluorofornu, by mohlo být celé emisní spektrum DPA-DBrS-IOO změřeno v rozsahu vlnových délek měřitelných použitým přístrojem.

Výsledky měření excitačního a emisního spektra roztoku DPA-DBrS-DCV lze porovnat se spektry DPA-DPS-DCV, publikovanými v článku ¹². DPA-DPS-DCV se od DPA-DBrS-DCV liší v navázaných bočních substituentech, namísto atomů Br jsou na něm navázané fenyle. Excitační i emisní spektrum roztoku DPA-DBrS-DCV vykazuje oproti DPA-DPS-DCV bathochromní posun o 23, respektive 46 nm, což ukazuje na snížení energie excitovaného stavu při záměně fenylů za atomy Br. Z tohoto porovnání vyvozujeme, že navázané Br přispívají k push-pull efektu svojí elektronegativitou a v polárním prostředí DCM snižují energii excitovaného stavu. Zároveň navázané Br významně snížili intenzitu fluorescence působením IHAЕ.

V excitačních spektrech obou derivátů DPA-D26XS jsou jasně patrné dva vrcholy. Vrchol excitačního spektra, který zahrnuje kratší vlnové délky, nejspíš odpovídá excitačnímu maximum pro excitaci do S_2 stavu.



Obr. 17: Excitační a emisní spektra studovaných látek v pevné fázi

Při vyhodnocení excitačního spektra derivátů DPA-DBrS v pevné fázi jsme kvůli tvaru těchto spekter nedokázali přesně určit polohu vrcholů, pouze jsme odhadli možné maximum podle tvaru excitačního spektra. Tento neobvyklý tvar excitačního spektra byl nejspíš způsoben excitací látky i při vyšších vlnových délkách, která byla umožněna usnadněním přechodu do S_1 stavu snadnou polarizací molekuly díky navázaným atomům Br.

Emisní spektrum DPA-D26X-V v pevné fázi má mírně deformovaný vrchol. Vzhledem k poměrně nízkému Stokesově posunu a překrytí vrcholů excitačního a emisního spektra by u DPA-D26X-V v pevné fázi mohlo docházet k reabsorpci emitovaného záření, což by mohlo snížit ϕ v pevné fázi.

Stokesův posun je poměrně nízký také u DPA-D26X-CHO v pevné fázi, je však přibližně o 10 nm větší, než u DPA-D26X-V. Proto také u DPA-D26X-CHO dochází k mírnému překryvu vrcholů excitačního a emisního spektra, oproti DPA-D26X-V je toto překrytí mnohem menší. Z těchto důvodů předpokládáme u obou derivátů DPA-D26X snížený ϕ v pevné fázi.

Odečtená maxima absorpčních, excitačních a emisních spekter studovaných látek v pevné fázi i v roztoku jsou shrnuta v Tab. 4, spolu s velikostí Stokesova posunu.

Protože fluorescence DPA-DBrS-IOO v roztoku DCM byla příliš slabá na to, abychom ji mohli s jistotou rozlišit, a zároveň s použitým přístrojem nebylo možné změřit celé její emisní spektrum, většinu výsledných hodnot pro tuto látku v roztoku jsme do Tab. 4 nedoplňovali.

Tab. 4: Porovnání absorpčních, excitačních a emisních spekter a Stokesův posun studovaných látek

látka		$\lambda_{\text{abs.max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em.max}}$ (nm)	$E_{\text{ex.max}}$ (eV)	$E_{\text{em.max}}$ (eV)	λ_{Stokes} (nm)	E_{Stokes} (eV)
DPA-DBrS-DCV	⊙ DCM	(503±3)	(497±3)	(798±3)	(2,495±0,015)	(1,554±0,006)	(301±3)	(0,941±0,016)
	SSF		(400±3)	(774±3)	(3,100±0,023)	(1,602±0,006)	(374±3)	(1,498±0,024)
DPA-DBrS-IOO	⊙ DCM	(503±3)						
	SSF		(445±3)	(817±3)	(2,786±0,019)	(1,518±0,006)	(372±3)	(1,269±0,020)
DPA-D26XS-CHO	⊙ DCM	(412±3)	(410±3)	(560±3)	(3,024±0,022)	(2,214±0,012)	(150±3)	(0,810±0,025)
	SSF		(500±3)	(545±3)	(2,480±0,015)	(2,275±0,013)	(45±3)	(0,205±0,019)
DPA-D26XS-V	⊙ DCM	(384±3)	(380±3)	(467±3)	(3,263±0,026)	(2,655±0,017)	(87±3)	(0,608±0,031)
	SSF		(455±3)	(480±3)	(2,725±0,018)	(2,583±0,016)	(25±3)	(0,142±0,024)

Při porovnání spekter pevných fází a roztoků je patrné, že v roztoku DCM dochází k bathochromnímu posunu excitačního i emisního spektra DPA-DBrS-DCV. Působením polárního DCM na DPA-DBrS s poměrně silným push-pull efektem dochází ke snížení energie S_1 stavu oproti pevné fázi.

Naproti tomu u derivátů DPA-D26XS dochází k hypsochromnímu posunu v DCM, což mohlo být způsobeno poměrně nízkou polaritou těchto molekul, a tím i horší interakcí s DCM oproti derivátům DPA-DBrS. Stokesův posun je u obou derivátů DPA-D26XS v roztoku větší než v pevné fázi, proto očekáváme vyšší ϕ těchto látek v roztoku.

4.4 Kvantové výtěžky

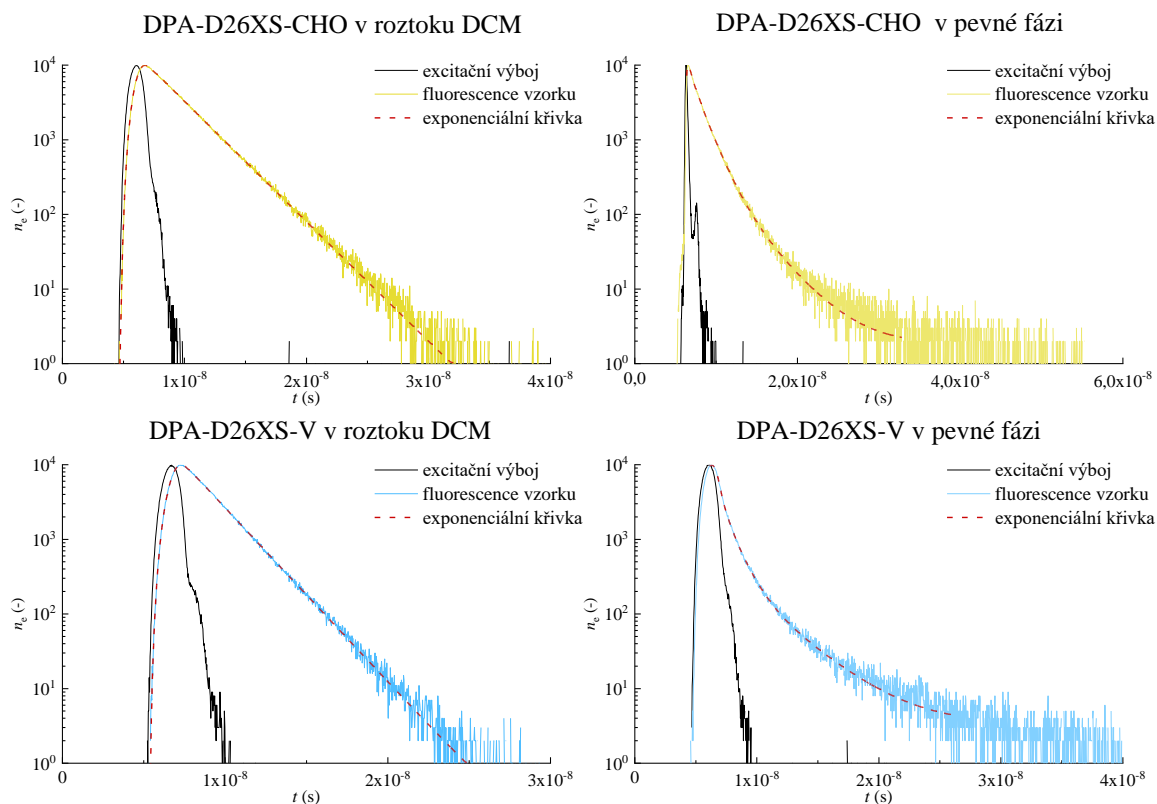
Tab. 5: Hodnoty ϕ studovaných látek v pevné fázi a v roztoku

vzorec	ϕ_{DCM} (%)	ϕ_{SSF} (%)
DPA-DBrS-DCV	(0,88±0,09)	(0,56±0,10)
DPA-DBrS-IOO	(0,03±0,05)	(0,13±0,09)
DPA-D26XS-CHO	(51,6±2,1)	(19,6±2,0)
DPA-D26XS-V	(52,0±2,3)	(11,6±1,1)

Hodnoty kvantových výtěžků studovaných derivátů DPA-DBrS jsou nižší, než 1 % (Tab. 5) Tento výsledek odpovídá našemu předpokladu, že v důsledku navázaných Br dochází u těchto látek k IHAЕ. Oproti tomu deriváty DPA-D26XS vykazují velmi vysoké, tedy přibližně 50% kvantové výtěžky v roztoku (Tab. 5). Kvantové výtěžky derivátů DPA-D26XS v pevné fázi jsou výrazně nižší, což je nejspíš způsobeno nízkým Stokesovým posunem, kvůli kterému nastává u těchto látek reabsorpce emitovaného záření, a tím také ACEW.

4.5 Doby života fluorescence

Změřili jsme doby života všech studovaných látek v roztoku i v pevné fázi. Z důvodů velmi slabé fluorescence derivátů DPA-DBrS bylo při měření fluorescence vzorku z velké části zaznamenáváno odražené excitační záření, které významně ovlivňovalo výsledky měření. Kvůli těmto obtížím jsme nedokázali s jistotou určit τ derivátů DPA-DBrS. Proto jsme vyhodnotili pouze data naměřená pro deriváty DPA-D26XS, jejichž fluorescence byla dostatečně intenzivní pro stanovení τ . Naměřená data jsou vynesena do grafů na Obr. 18:



Obr. 18: Naměřená data pro stanovení τ DPA-D26XS-CHO a DPA-D26XS-V

Výsledné hodnoty τ spolu s parametry měření jsou uvedeny v Tab. 6:

Tab. 6: Hodnoty τ , λ při kterých bylo provedeno měření a přesnost proložení

	DPA-D26XS-CHO		DPA-D26XS-V	
	⊙ DCM	SSF	⊙ DCM	SSF
λ_{ex} (nm)	389	508	372	389
λ_{em} (nm)	560	545	465	480
τ_1 (s)	$(2,690 \pm 0,003) \cdot 10^{-9}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$	$(1,862 \pm 0,002) \cdot 10^{-9}$	$(2,32 \pm 0,16) \cdot 10^{-10}$
τ_2 (s)		$(1,459 \pm 0,017) \cdot 10^{-9}$		$(1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-9}$
τ_3 (s)		$(3,62 \pm 0,06) \cdot 10^{-9}$		$(3,27 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$
χ^2	1,0896	1,0020	1,1213	1,1581
$n \chi^2$	1058	969	769	721
shift (s)	$(-1,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-12}$	$(4,84 \pm 0,16) \cdot 10^{-11}$	$(2,09 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	$(-4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$

Z výsledků vyplývá, že v případě obou derivátů DPA-D26XS jsou při fluorescenci v roztoku přítomny pouze molekuly, jejichž τ trvá řádově 10^{-9} s. V pevné fázi byly zjištěny tři různé hodnoty τ . Nejspíš se jedná o τ fluorescence agregátů v krystalu. Mohli bychom uvažovat také přítomnost excimerů z důvodu molekulární struktury těchto látek, jedná se však pouze o domněnku, kterou by bylo nutno potvrdit analýzou struktury.

5 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byly změřeny optické vlastnosti pevné fáze a roztoků v DCM čtyř luminoforů na bázi push-pull substituovaného stilbenu. Poté byly porovnány výsledné hodnoty s jejich strukturou, případně interakcí s DCM v roztoku, aby bylo možné posoudit možnosti dalšího výzkumu a uplatnění těchto luminoforů. Z výsledků této bakalářské práce byly vyvozeny následující závěry:

Luminofory DPA-DBrS-DCV a DPA-DBrS-IOO vykazují poměrně slabou fluorescenci v NIR spektru. Byl vyvozen závěr, že jejich optické vlastnosti jsou ovlivněny IHAE, díky kterému by také mohly mít schopnost fosforescence. Z hlediska fluorescence nejsou dostatečně účinné pro využití jako DSE, pokud by se však při dodatečném výzkumu prokázala jejich schopnost fosforescence, mohly by být dále využity. V následujícím výzkumu vlastností DPA-DBrS-DCV a DPA-DBrS-IOO by bylo vhodné charakterizovat jejich fosforescenční vlastnosti a prostudovat možnost zlepšení jejich optických vlastností v host-guest systému.

DPA-D26XS-CHO A DPA-D26XS-V vykazují velmi silnou fluorescenci v roztoku, avšak sníženou fluorescenci v pevné fázi, a proto byly zařazeny do skupiny ACEW. Snížená intenzita luminiscence v pevné fázi je přičítána reabsorpci emitovaného záření v důsledku velmi nízkého Stokesova posunu.

V průběhu měření dat pro tuto bakalářskou práci vzniklo několik problémů, které bude třeba vysvětlit v rámci následujícího výzkumu: Při měření roztoku DPA-DBrS-IOO byly objeveny nečistoty v roztoku, které svojí luminiscencí znemožnily řádné stanovení emisního spektra DPA-DBrS-IOO. Pro další postup ve výzkumu tohoto luminoforu je třeba zjistit původ znečištění. Pokud se jedná o produkty rozpadu DPA-DBrS-IOO, znamenalo by to, že tento luminofor není stabilní v podmínkách, kterým byl vystavován při měření v rámci této bakalářské práce. Pokud se jedná pouze o znečištění kvůli nesprávné purifikaci po syntéze, bude třeba eliminovat tyto nečistoty a charakterizovat optické vlastnosti čisté látky.

Pro další výzkum luminoforů studovaných v této bakalářské práci by bylo přínosné stanovit jejich krystalickou strukturu, jestli se v pevné fázi tvoří dimery, případně existenci polymorfů a jejich optické vlastnosti. Dále by bylo přínosné, změřit jejich optické vlastnosti v dalších rozpouštědlech o různých polaritách.

6 LITERATURA

- ¹ GUO, Zhiqian; PARK, Sookil; YOON, Juyoung a SHIN, Injae. Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging applications. Online. *Chem. Soc. Rev.* 2014, roč. 43, č. 1, s. 16-29. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C3CS60271K>. [cit. 2024-01-28].
- ² SPINDLER, Jeffrey; KONDAKOVA, Marina; BOROSON, Michael; BÜCHEL, Michael; ESER, Jürgen et al. 84-1: Invited Paper: Advances in High Efficacy and Flexible OLED Lighting. Online. *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 2018, roč. 49, č. 1, s. 1135-1138. ISSN 0097-966X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/sdtp.12110>. [cit. 2024-01-28]-
- ³ CARTER, Kyle P.; YOUNG, Alexandra M. a PALMER, Amy E. Fluorescent Sensors for Measuring Metal Ions in Living Systems. Online. *Chemical Reviews*. 2014, roč. 114, č. 8, s. 4564-4601. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr400546e>. [cit. 2024-01-28].
- ⁴ KLFOUT, Hafsah; STEWART, Adam; ELKHALIFA, Mahmoud a HE, Hongshan. BODIPYs for Dye-Sensitized Solar Cells. Online. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017, roč. 9, č. 46, s. 39873-39889. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07688>. [cit. 2024-01-28].
- ⁵ GIERSCHNER, Johannes; SHI, Junqing; MILIÁN-MEDINA, Begoña; ROCA-SANJUÁN, Daniel; VARGHESE, Shinto et al. Luminescence in Crystalline Organic Materials: From Molecules to Molecular Solids. Online. *Advanced Optical Materials*. 2021, roč. 9, č. 13. ISSN 2195-1071. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/adom.202002251>. [cit. 2024-01-28].
- ⁶ LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Third edition. New York: Springer, 2006. ISBN 978-0387-31278-1.
- ⁷ VALEUR, Bernard. *Molecular Fluorescence*. Online. Weinheim: Wiley, 2001. ISBN 9783527299195. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/3527600248>. [cit. 2024-01-27].
- ⁸ BUREŠ, Filip. Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules. Online. *RSC Adv.* 2014, roč. 4, č. 102, s. 58826-58851. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4RA11264D>. [cit. 2024-01-28].
- ⁹ HUBER, Alexander; DUBBERT, Justin; SCHERZ, Tim D. a VOSKUHL, Jens. Design Concepts for Solution and Solid-State Emitters – A Modern Viewpoint on Classical and Non-Classical Approaches. Online. *Chemistry – A European Journal*. 2023, roč. 29, č. 2. ISSN 0947-6539. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/chem.202202481>. [cit. 2024-01-28].
- ¹⁰ BELMONTE-VÁZQUEZ, José L.; AMADOR-SÁNCHEZ, Yoarhy A.; RODRÍGUEZ-CORTÉS, Lizbeth A. a RODRÍGUEZ-MOLINA, Braulio. Dual-State Emission (DSE) in Organic Fluorophores: Design and Applications. Online. *Chemistry of Materials*. 2021, roč. 33, č. 18, s. 7160-7184. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02460>. [cit. 2024-01-28].

- ¹¹ PAUK, Karel; LUŇÁK, Stanislav; RŮŽIČKA, Aleš; MARKOVÁ, Aneta; TEICHMANOVÁ, Kateřina et al. Colour-tuneable solid-state fluorescence of crystalline powders formed from push–pull substituted 2,5-diphenyl-stilbenes. Online. *RSC Advances*. 2022, roč. 12, č. 54, s. 34797-34807. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2RA05593G>. [cit. 2024-01-28].
- ¹² PAUK, Karel; LUŇÁK, Stanislav; RŮŽIČKA, Aleš; MARKOVÁ, Aneta; MAUSOVÁ, Anna et al. Green-, Red-, and Infrared-Emitting Polymorphs of Sterically Hindered Push–Pull Substituted Stilbenes. Online. *Chemistry – A European Journal*. 2021, roč. 27, č. 13, s. 4341-4348. ISSN 0947-6539. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/chem.202004419>. [cit. 2024-01-28].
- ¹³ GOLTSEV, Vasilij; ZAHARIEVA, Ivelina; CHERNEV, Petko a STRASSER, Reto J. Delayed fluorescence in photosynthesis. Online. *Photosynthesis Research*. 2009, roč. 101, č. 2-3, s. 217-232. ISSN 0166-8595. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9451-1>. [cit. 2024-01-28].
- ¹⁴ LEE, Youngjun. Systematic Exploration of Indolizine-Based Small Fluorescent Molecules. Online. Springer Theses. Singapore: Springer Singapore, 2018. ISBN 978-981-13-1644-9. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-981-13-1645-6>. [cit. 2024-05-20].
- ¹⁵ ANDRIY, Chmyrov. *Photo-induced dark states in fluorescence spectroscopy – investigations & applications* [online]. 06/2010n. 1. [cit. 2024-01-29]. Dostupné z https://www.researchgate.net/publication/252628866_Photo-induced_dark_states_in_fluorescence_spectroscopy_-_investigations_applications. Dizertace. Vedoucí práce Jerker Widengren.
- ¹⁶ BENNET, Mathieu A. MULTI-PARAMETER QUANTITATIVE MAPPING OF MICROFLUIDIC DEVICES. Diplomová práce. The University of Edinburgh, 2011. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/260228269_MULTI-PARAMETER_QUANTITATIVE_MAPPING_OF_MICROFLUIDIC_DEVICES.
- ¹⁷ VALENTA, Jan. Determination of absolute quantum yields of luminescing nanomaterials over a broad spectral range: from the integrating sphere theory to the correct methodology. Online. *Nanoscience Methods*. 2014, roč. 3, č. 1, s. 11-27. ISSN 2164-2311. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/21642311.2014.884288>. [cit. 2024-05-01].
- ¹⁸ BECKER, W.; BERGMANN, A.; HINK, M.A.; KÖNIG, K.; BENNDORF, K. et al. Fluorescence lifetime imaging by time-correlated single-photon counting. Online. *Microscopy Research and Technique*. 2004, roč. 63, č. 1, s. 58-66. ISSN 1059-910X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jemt.10421>. [cit. 2024-05-04].
- ¹⁹ MONKA, Michał; SERDIUK, Illia E.; KOZAKIEWICZ, Karol; HOFFMAN, Estera; SZUMILAS, Jan et al. Understanding the internal heavy-atom effect on thermally activated delayed fluorescence: application of Arrhenius and Marcus theories for spin–orbit coupling analysis. Online. *Journal of Materials Chemistry C*. 2022, roč. 10, č. 20, s. 7925-7934. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D2TC00476C>. [cit. 2024-05-04].
- ²⁰ MARI, Lorenzo. Energy Band Structures in Solids May. In: *EE power* [online]. [cit. 2024-01-29]. Dostupné z: <https://eepower.com/technical-articles/semiconductor-basics-energy-band-structures-in-solids/#>

- ²¹ YE, Xiyun; XU, Lei; QIU, Feifei; MA, Zetong; WANG, Bohan et al. Narrow-Band Orange–Red Emission Organic Luminophore with Dominant Low-Frequency Vibronic Coupling. Online. *Energy & Fuels*. 2021, roč. 35, č. 23, s. 19139-19145. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02156>. [cit. 2024-01-29].
- ²² TAGARE, Jairam; DUBEY, Deepak Kumar; YADAV, Rohit Ashok Kumar; JOU, Jwo-Huei a VAIDYANATHAN, Sivakumar. Triphenylamine-imidazole-based luminophores for deep-blue organic light-emitting diodes: experimental and theoretical investigations. Online. *Materials Advances*. 2020, roč. 1, č. 4, s. 666-679. ISSN 2633-5409. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0MA00007H>. [cit. 2024-01-29].
- ²³ SHAYA, Janah; FONTAINE-VIVE, Fabien; MICHEL, Benoît Y. a BURGER, Alain. Rational Design of Push–Pull Fluorene Dyes: Synthesis and Structure–Photophysics Relationship. Online. *Chemistry – A European Journal*. 2016, roč. 22, č. 30, s. 10627-10637. ISSN 0947-6539. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/chem.201600581>. [cit. 2024-01-29].
- ²⁴ HOMOCIANU, Mihaela. Exploring solvatochromism: A comprehensive analysis of research data. Online. *Microchemical Journal*. 2024, roč. 198. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110166>. [cit. 2024-05-05].
- ²⁵ MA, Suqian; DU, Sijia; PAN, Guocui; DAI, Shuting; XU, Bin et al. Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property. Online. *Aggregate*. 2021, roč. 2, č. 4. ISSN 2692-4560. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/agt2.96>. [cit. 2024-05-05].