

Вежба 1

Спектрофлуориметријско одређивање константе брзине гашења флуоресценције антрацена

Краће теоријске основе и задатак вежбе

Интензитет флуоресценције може бити умањен кроз широк спектар процеса. Такво смањење интензитета се назива гашење. У најопштијем смислу речи гашење побуђеног стања је дезактивација која се јавља после интеракције побуђених молекула са компонентама система. Код процеса гашења се најчешће не јавља промена у молекулу одн. обично не долази до фотохемијских реакција. Гашење се може десити путем различитих механизима: сударима (колизионо гашење), резонантним Фиерстеровим преносом енергије (*Förster resonance energy transfer*) и контактом флуоресцирајућег молекула и молекула гасиоца пре побуђивања при чему се пренос енергије дешава моментално.

Ароматични угљоводоници у растворима, и на собним температурама, обично имају интензивну флуоресцентну емисију при чему је фосфоресцентна емисија* скоро занемарљива. Флуоресценција највећег броја ових једињења се веома лако гаси помоћу халогенованих алкана као што су угљентетрахлорид (CCl_4) и метилхлорид (CH_3Cl).

Када се УЉ светлошћу осветли раствор антрацена у етанолу молекули антрацена се побуђују и прелазе у више, побуђено, синглетско електронско стање. Када се нађу у побуђеном електронском стању молекули антрацена поседују више могућности дезактивације. То су:

а) флуоресцентна емисија, реакција првог реда, са константом k_F^0 :



б) нерадијациона дезактивација, унутрашња конверзија, процес првог реда, приликом кога молекули губе вишак електронске енергије у сударима са молекулима околине:



с) гашење флуоресценције, уколико је у раствору присутан угљентетрахлорид као молекул гасиоца.

Реакција гашења (*quenching*) је реакција другог реда са константом брзине k_q .



Квантни принос флуоресценције, Φ^0 , за систем антрацен-етанол, представља однос брзине флуоресценције (k_F^0) и укупне брзине дезактивације побуђеног синглетског стања молекула ($k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}$).

* Важно је напоменути да се за систем антрацен-етанол у разматрање не узимају фосфоресцентна емисија молекула као ни потенцијалне фотохемијске реакције јер су квантни приноси датих процеса занемарљиви.

$$\Phi^0 = \frac{k_F^0}{k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}} \quad (4)$$

Последица дејства молекула угљентетрахлорида је смањење квантног приноса флуоресценције антрацена:

$$\Phi = \frac{k_F^0}{k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}} + k_q [CCl_4]} \quad (5)$$

Релативни квантни принос пригушене флуоресценције представља се тзв. Штерн-Фолмеровом (*Stern-Volmer*) једначином облика:

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + \frac{k_q}{k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}} [CCl_4] \quad (6)$$

Релативни квантни принос у једначини 6 може се заменити релативним интензитетом флуоресценције, I_0/I , који је могуће експериментално мерити. График зависности релативног интензитета, I_0/I , од концентрације угљентетрахлорида је линеаран и у случају важења Штерн-Фолмерове једначине даје одсечак једнак 1 са нагибом праве $tg\alpha = \frac{k_q}{k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}}$.

Из горе изложеног разматрања произилази да је неопходно извршити два независна мерења. То су:

- одређивање члана ($k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}$) (гашење флуоресценције антрацена у етанолу) и
- одређивање константе гашења флуоресценције у присуству угљентетрахлорида, k_q

Први део задатка односи се на експериментално одређивање вредности константе ($k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}$). У том циљу потребно је извршити мерење временске зависности гашења флуоресценције антрацена у чистом етанолу.

Промена концентрације побуђених молекула антрацена са временом може се представити једначинама:

$$\begin{aligned} \frac{dA^*}{dt} &= -k_F^0 [A^*] - k_{\text{нерадијационо}} [A^*] \\ \frac{dA^*}{dt} &= -(k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}) [A^*] \end{aligned} \quad (7)$$

Раздвајањем променљивих у једначини 7 добија се једначина облика:

$$\frac{d[A^*]}{[A^*]} = -(k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}) dt \quad (8)$$

Увођењем декадног логаритма и интегралњем једначине 8 у границама ($([A_0^*] - [A^*])$), на левој страни, и $(0 - t)$ на десној страни, добија се једначина облика:

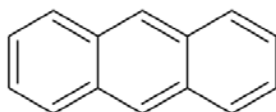
$$\log[A^*_t] - \log[A^*_0] = \frac{k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}}{2,303} t \quad (9)$$

Једначину 9 могуће је преуредити у једначину облика:

$$\log \frac{[A^*_t]}{[A^*_0]} = \frac{k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}}{2.303} t \quad (10)$$

Будући да је интензитет флуоресценције пропорционалан концентрацији побуђених молекула то је концентрацију могуће заменити интензитетом флуоресценције, чије се гашење прати у функцији времена. Конструирајући график зависности логаритма релативног интензитета флуоресценције ($\log \frac{[A^*_t]}{[A^*_0]} = \log \frac{I_t}{I_0}$) од времена може се на основу једначине 10 из нагиба праве, одредити члан ($k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}$).

Предмет другог дела експеримента односи се на одређивање константе гашења флуоресценције антрацена (k_q) молекулима угљентетрахлорида. У ту сврху се експериментално прати промена интензитета флуоресценције система антрацена-етанол при различитим концентрацијама угљентетрахлорида. Задатак вежбе је да се применом Штерн-Фолмерове једначине одреди константа гашења флуоресценције антрацена (k_q) (слика 2.17) у етанолу при различитим концентрацијама гасиоца, угљентетрахлорида



Слика 1 Структура антрацена

Инструменти

Спектрофлуориметар *Cary Eclipse* MY2048CG03, кварчне кивете за флуоресценцију дужине оптичког пута $d = 10$ mm.

Хемикалије

Антрацен, етанол (96%), угљентетрахлорид.

Поступак 1

а) Одређивање константе брзине гашења флуоресцентне емисије антрацена у етанолу

($k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}$)

а) Направити основни раствор антрацена у етанолу (96%) концентрације $c = 4 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³. Раствор држати у мраку.

б) Снимити спектар раствора а) и измерити интензитет флуоресценције (I_0) на таласној дужини $\lambda = 366$ nm, као побуђујућој таласној дужини.

ц) У временским интервалима од 3 минута мерити интензитет флуоресценције на таласној дужини $\lambda = 366 \text{ nm}$. Промену интензитета флуоресценције пратити 60 минута.

Приказ резултата мерења и дискусија

1. Графички представити логаритам релативних интензитета флуоресценције у функцији времена.

2. Из нагиба праве одредити укупну константу брзине дезактивације, $\text{tg } \alpha = k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}$.

Поступак 2

б) Одређивање константе гашења флуоресцентне емисије антрацена (k_q) угљентетрахлоридом

а) Направити основни раствор антрацена у етанолу (96%) концентрације $c = 4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Раствор држати у мраку.

б) Снимити спектар раствора антрацена у етанолу ($c = 4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) и измерити интензитет флуоресценције (I_0) на таласној дужини $\lambda = 366 \text{ nm}$ као побуђујућој таласној дужини.

ц) Направити растворе угљентетрахлорида у етанолу следећих концентрација: $c = 1 \times 10^{-2}$; 5×10^{-2} ; 1×10^{-1} ; $1,5 \times 10^{-1}$ и $2 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

д) У 9 ml сваког од горе наведених раствора (раствора под ц) додати по 1 ml основног раствора антрацена у етанолу и мерити интензитет флуоресценције на таласној дужини $\lambda = 366 \text{ nm}$.

Приказ резултата мерења и дискусија

1. Графички приказати зависност параметра I_0/I у функцији концентрације угљентетрахлорида.

2. Из нагиба праве одредити однос константи $\frac{k_q}{k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}}$.

3. У израз под тачком 2 заменити вредност за $(k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}})$, израчунату у претходном задатку (поступак под а)), и израчунати k_q .

ИЗВЕШТАЈ

а) Одређивање константе брзине гашења флуоресцентне емисије антрацена, $k_F^0 + k_{\text{нерадијационо}}$ у етанолу

Емисиони, флуоресцентни, спектар антрацена у етанолу

Табела 2 Промена интензитета флуоресценције антрацена ($\lambda = 366 \text{ nm}$) са временом

$I_0 =$ ($\lambda = 366 \text{ nm}$)	$t \text{ (min)}$	0	3	6	9	12	15
	$I_{\lambda = 366 \text{ nm}}$						
	I_0/I						
	$\log (I_0/I)$						

$t \text{ (min)}$	18	21	24	27	30	33	36
$I_{\lambda = 366 \text{ nm}}$							
I_0/I							
$\log (I_0/I)$							

$t \text{ (min)}$	39	42	45	48	51	54	57	60
$I_{\lambda = 366 \text{ nm}}$								
I_0/I								
$\log (I_0/I)$								

График зависности логаритма релативних интензитета флуоресценције ($\lambda = 366 \text{ nm}$) у функцији времена

б) Одређивање константе гашења флуоресцентне емисије антрацена (k_q) угљентетрахлоридом

Табела 3 Интензитет флуоресценције антрацена мерен на $\lambda = 366 \text{ nm}$ при различитим концентрацијама угљентетрахлорида као гасиоца

Систем	1 ml антраценан у CCl_4 ($4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) + 9 ml CCl_4 у EtOH ($1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)	1 ml антрацена у CCl_4 ($4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) + 9 ml CCl_4 у EtOH ($5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$)	1 ml антрацена у CCl_4 ($4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) + 9 ml CCl_4 у EtOH ($1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$)	1 ml антрацена у CCl_4 ($4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) + 9 ml CCl_4 у EtOH ($1,5 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$)	1 ml антрацена у CCl_4 ($4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) + 9 ml CCl_4 у EtOH ($2 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$)
$I_{\lambda = 366 \text{ nm}}$					

График зависности I_0/I у функцији концентрације угљентетрахлорида