

POUŽITIE LUMINISCENČNÝCH ZNAČIEK PRE SPEKTRÁLNU CHARAKTERISTIKU POLYMÉRNÝCH MATRÍC

PAVOL HRDLOVIČ a MARIÁN KAHOLEK

Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: upolhrdl@savba.sk

Došlo dňa 17.I.2000

Kľúčové slová: polyméry, matrice, luminescencia, singletné a tripletné značky, deriváty kumarínu

Obsah

1. Úvod
2. Vplyv polymérnej matrice na spektrálne vlastnosti molekúl
3. Tepelná história a prechody v pevnej fáze
4. Vplyv orientácie na fotoprocesy v maticiaciach
5. Fotofyzikálne vlastnosti kumarínu a jeho derivátov
6. Záver

1. Úvod

Interakcie skúmaná molekula/prostredie sú predmetom rozsiahleho experimentálneho a teoretického bádania, ktoré sa sústreďuje na konštrukcie špecifických značiek^{1,2}. Tieto interakcie, ak sa prejavujú v spektrálnych vlastnostiach, sú veľmi charakteristické pre danú molekulovú značku a tiež prostredie, v ktorom sa táto nachádza. Pre charakterizáciu fyzikálnych, chemických a štrukturálnych aspektov prostredia cielene vyhľadávajú, prípadne pripravujú molekuly so špecifickou odzvou na dané prostredie. Experimentálne ľahko dostupné sú spektrálne zmeny napr. v absorpčných, emisných, polarizačných a iných spektrách v homogénnom izotropnom kvapalnom prostredí. Menej obvyklé je použitie molekulových značiek v tuhom polymérnom prostredí.

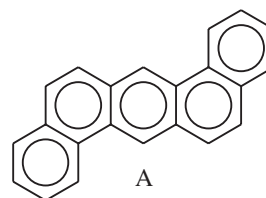
Cieľom tohoto prehľadu je zhrnúť prednosti a nedostatky polymérov ako nosičov resp. matrice pre spektrálne merania. Na základe porovnania niektorých spektrálnych charakteristík vybratých singletných a tripletných značiek chceme poukázať na rozdiely medzi štandardnými rozpúšťadlami a polymérnymi maticiami. Hlavnú pozornosť pritom budeme venovať možnosti použitia niektorých derivátov kumarínu ako značiek. Prevažná časť aplikácií derivátov kumarínu je založená na ich luminescenčných vlastnostiach. V centre záujmu fotofyzikov sú kumarínové deriváty ako aktívne prostredie vo farbivových laseroch³⁻⁵ a ako fotosenzibilizátory^{6,7}. Iná aplikácia v biofyzike je založená na použití acylovaných kumarínov ako značiek pre fotoindukované enzymatické štúdie^{8,9}, ďalej je to skúmanie lipidovej dvojvrstvy a biologických membrán¹⁰, najmä pri prešetrovaní medzifázového potenciálu v profiloch pri rozličných vzdialenostiach od membránového povrchu¹¹. No-

vá oblasť aplikácie kumarínov v medicíne je značenie proteínov dlhovoľne excitovateľnými kumarínmi s elektrón-akceptórnymi substituentami v polohe 3 alebo 4 (cit.¹²).

2. Vplyv polymérnej matrice na spektrálne vlastnosti molekúl

Priehľadnosť a makroskopická pevnosť väčšiny jednoduchých polymérov napr. polystyrénu (PS) a polymetylmetyakrylátu (PMMA) vedú k záveru, že tieto matrice sú svojim charakterom porovnateľné k organickým a anorganickým sklám pri nízkych teplotách (obyčajne pri 77 K). Experimenty, pri ktorých malé molekuly boli dopované v pevných polymérnych maticiaciach, ukázali, že pri 300 K majú polymérne matrice oveľa väčší voľný objem ako jednoduché organické sklá pri 77 K. Tým sa umožňuje molekulárny pohyb hlavne pre malé bočné skupiny, aj keď difúzia hlavne pri nízkych koncentráciach malých molekúl je značne obmedzená. Štúdie pohybu a pohyblivosti tohoto druhu poskytli dôležité poznatky ako o štruktúre organických polymérnych skiel, tak i o fotochemických a fotofyzikálnych procesoch prebiehajúcich v polymérnom prostredí.

Uhľovodíkové sklá sa použili ako matrice na štúdium spektroskopických vlastností malých molekúl pri nízkej teplote (77 K) G. N. Lewisom a spol.¹³, ktorí vyvinuli rad zmesí di(*n*-pentyl)éteru s 2-metylbutanom a etanolom (známe ako EPA sklá), ktoré boli výbornými rozpúšťadlami a ľahko tvorili priehľadné sklá pri teplote kvapalného dusíka. Neskôr sa ďalší výskumníci pokúsili urobiť podobné štúdie v sklovitých polymérnych maticiaciach pri laboratórnej teplote. Napríklad Geacintov a spol.¹⁴ použili viaceré polymérne matrice pre spektroskopické štúdie fosforescencie dibenzo[*a,h*]antracénu (štruktúra A) a zistili, že vo všetkých prípadoch emisia bola zhasaná



kyslíkom pri laboratórnej teplote. Toto je azda najskorší dôkaz toho, že v sklovitých polymérnych maticiaciach sa môže dosiahnuť difúzia v medziach doby života excitovaného stavu. Ak malé molekuly môžu difundovať v polymérnom prostredí s rýchlosťou do $5 \times 10^3 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, tak je jasné, že pri dobe života fosforescencie rovnajúcej sa rádovo sekundám fosforescencia môže byť efektívne zhasaná kyslíkom. Na rozdiel od anorganických a nízkomolekulových organických skiel, ktoré sú takmer nepriepustné pre kyslík pri laboratórnej teplote¹⁵, sa efektívne zhasanie kyslíkom vyskytuje veľmi často vo viskózných polymérnych maticiaciach.

Využitie polymérov ako matrice na rozdiel od kvapalných roztokov prináša niekoľko výhod pre fotofyzikálne štúdia:

- pohyblivosť dopovaných molekúl je obmedzená,
- môžu sa využiť niektoré špecifické orientácie dopovaných molekúl^{20,21,24},
- polymérna matrica je inertná, tj. interakcia rozpustenej dopovanej molekuly s prostredím je veľmi slabá,
- nižšia citlivosť dopovanej molekuly na vonkajšie vplyvy (napr. zhášanie kyslíkom),
- jednoduchá príprava vzoriek vo forme filmov alebo blokov.

Na druhej strane treba zdôrazniť, že tieto výhody majú dosť ohraničenú platnosť. Hlavné problémy s využitím matric sú:

- príprava vzoriek môže značne ovplyvniť výsledky,
- pohyblivosť rozpustenej látky a citlivosť na vonkajší vplyv sú určené výberom matrice, zvlášť pri teplote sklovitého prechodu (T_g),
- mechanizmus orientácie molekúl nie je doposiaľ dobre objasnený²⁴,
- predpoklad inertnosti matrice je ohraničený.

Často sa o vplyve polymérnej matrice na spektrálne vlastnosti molekúl robia nie celkom oprávnené predpoklady. O vplyve polymérnej matrice na spektrálnu charakteristiku sa predpokladá, že:

- polymérna matrica je aj pri laboratórnej teplote totálne inertná, tj. nemá žiadny vplyv na spektrálne merania, alebo
- polymérna matrica má na spektrálne vlastnosti rovnaký vplyv ako analogické nízkomolekulové rozpúšťadlo.

Tieto predpoklady majú len čiastočne svoje opodstatnenie. Sú samozrejme limitné situácie, kedy možno predpokladať, že jeden z uvedených predpokladov je oprávnený.

Vplyv prostredia na absorpčné a emisné spektrá je zvládnutý na kvalitatívnej a semikvalitatívnej úrovni^{16–18}. Pre získanie spektier mnohoatómových molekúl sa obvykle zvolia také podmienky, aby interakcie rôzneho typu boli vylúčené resp. zanedbateľné. Z tohto dôvodu sa obvykle meria v roztoku pri nízkej koncentrácii meranej látky. Rozpúšťadlá sa volia také, aby pri dostatočnej rozpustnosti interakcia rozpúšťadlo – rozpustená látka bola minimálna.

Pri rôznych aplikáciách je však potrebné používať látky s určitými optickými spektrálnymi vlastnosťami v podmienkach značne odlišných od štandardných. Príkladom je použitie farbív pre rôzne typy vlákien¹⁹. Fotofyzikálne vlastnosti takýchto systémov možno skúmať iba v krátkej a úzkej časovej škále²⁰.

Na bližšie objasnenie týchto procesov sú dôležité údaje o rozsahu reorientácie polymérnej matrice po excitácii molekuly rozpustenej látky. Schmidtová a kol.¹⁹ prišli k záveru, že disperzné sily hrajú dôležitú úlohu pri interakcii polymér–rozpustená látka. Reorientácia solvatačného obalu počas doby života excitovaného stavu rozpustenej látky v polyméroch je zanedbateľná pod teplotou sklovitého prechodu. Nadolski a kol.^{23,25} na základe štúdia solvatochromizmu 4-(dimethylamino)-4'-nitroazobenzénu v rozpúšťadlách a v polymérnych matriciach prišli k záveru, že orientačná polarizácia hrá dôležitú úlohu. Znamená to, že aj v polyméroch môže dochádzať v niektorých prípadoch počas doby života excitovaného stavu dopovanej molekuly k reorganizácii solvatačného obalu.

V polymérnych matriciach obvykle dochádza k nehomogénemu rozširovaniu absorpčných a emisných spektier. Tento efekt spôsobuje najmä:

- existencia molekúl rozpustenej látky v miestach s rozdielnym mikroprostredím (o rôznej energii),

- reorientácia solvatačného obalu počas doby excitovaného stavu,
- interakcia typu rozpustená látka–rozpustená látka.

Naproti tomu k nehomogénemu rozšíreniu absorpčných a emisných spektier v polymérnych matriciach pri 77 K neprispieva reorientácia solvatačného obalu. Pre potlačenie nehomogénneho rozširovania absorpčných a emisných spektier je potrebné zvoliť takú matricu, v ktorej rozpustená látka zaujme len jednu definovanú polohu. To práve umožňujú Špolského matrice, čo sú vhodné uhľovodíky resp. zmesi uhľovodíkov^{26,27} pri nízkej koncentrácii rozpustenej látky. Pre klasické Špolského matrice platí požiadavka, že najväčšie zúženie čiar sa dosahuje pri použití uhľovodíkov porovnateľných rozmerov ako rozpustená látka, čo sú obvykle aromatické polycyklické uhľovodíky, ktoré najčastejšie poskytujú kvazi-lineárne spektrá²⁸.

Iná cesta pre dosiahnutie zúženia pásov je selektívna excitácia len jedného stavu rozpúšťadlo–rozpustená látka pomocou vhodne naladeného lasera. V prípade zúženia fosforescencie je potrebné týmto laserom excitovať v oblasti S_0-T_1 pásu, ktorý je málo intenzívny²⁷ a to najmä pre prechody typu $n \rightarrow \pi^*$.

Prostredie bezprostredne obklopujúce molekulu často určuje jej základné vlastnosti, ako sú rozpustnosť a optické charakteristiky. Spektroskopické značky je tak možné použiť na skúmanie mikroprostredia makroskopicky homogénnych roztokov, na charakterizáciu polymérneho prostredia a na koreláciu zmien fotofyzikálnych parametrov, ktoré sú odzovou rozličných štruktúrnych modifikácií. Singletové značky sú vhodné na monitorovanie procesov v nanosekundovej oblasti, zatiaľ čo tripletové značky sa používajú pre usporiadané prostredie^{29,30} a pre monitorovanie procesov v mikro- a milisekundovej oblasti.

Hlavnými fluorescenčnými značkami sú aromatické farbivá, ktoré sú preferenčne solubilizované v hydrofóbných mikrooblastiach. Ich presná lokalizácia je väčšinou neznáma. Technika fluorescenčných značiek bola použitá na detekciu výskytu interakcií polymér–rozpustená látka pomocou zdánlivej mikroviskozity (η_{app}) a mikropolarity často vyjadrenej pomocou efektívnej permitivity (ϵ_{eff}). Určovanie absolútnych hodnôt η_{app} a ϵ_{eff} je obvyčajne zaťažené určitou chybou, pričom pri kvantifikácii týchto hodnôt v miceliách a v tuhej fáze v porovnaní s hodnotami v rozpúšťadlách je potrebné byť opatrný. Zo zmien určitých fotofyzikálnych vlastností pri modifikácii rozpúšťadla rozličnými aditívami je možné získať hodnotné informácie. Tieto zmeny sa môžu použiť na posúdenie charakteru bezprostredného okolia značky. Zoznam najbežnejších fluorescenčných značiek ako sa uvádza v prehľadnej forme v článku³¹ je ukázaný v tabuľke I a v schéme 1.

Na charakterizáciu polymérneho prostredia použili sa ako singletové značky^{31,32} aj rôzne organické farbivá a pyrénové deriváty. Tri najbežnejšie fluorescenčné značky: pyrén (Py), pyrén-1-karbaldehyd (PCA) a 8-anilínonaftalén-1-sulfónová kyselina (ANS) majú tieto základné fotofyzikálne vlastnosti:

P y r é n : Kľúčovou vlastnosťou fotofyzikálnych vlastností pyrénu je zmena pomeru intenzít emisných pásov³² spôsobená rozpúšťadlom. Tieto zmeny sa korelovali s polaritou bezprostredného okolia značky, a získala sa tak empirická pyrénová škála polarit rozpušťadla. Napriek širokému použitiu pyrénu ako značky, doteraz nie sú plne pochopené molekulárne pro-

Tabuľka I

Fluorescenčné značky používané na charakterizáciu prostredia³¹

Značka	Parameter	
	experimentálny	mikroskopický
Py	I_1/I_3 (vibračná štruktúra emisie)	polarita
PCA	λ_{em}	polarita
Dipyme	$[I_1/I_3]_{monomér}^{DP}$, $I_{excimér}/I_{monomér}$	polarita, mikroviskozita
ANS	λ_{em} , ϕ_{em}	polarita
TNS	λ_{em} , ϕ_{em}	polarita
2-Metylantracén	r (anizotropia emisie)	mikroviskozita
DPH	r (anizotropia emisie)	mikroviskozita
Rhodamin 6G	λ_{em}	polarita
Proflavin	λ_{em}	polarita
Akridin	λ_{em}	polarita
Rhodamin 6G/Kumarín 1	I_{Rh6G}/I_{Cl} (NRET – bezradiačný prenos energie)	veľkosť klastrov
Pyrén-1-sulfonát/naftalén-2-sulfonát	I_{Py}/I_{Np} (NRET – bezradiačný prenos energie)	veľkosť klastrov
1-Metylpyrén	I_{total} , τ (zhášanie)	N_{agg} – priem. agregáčn. č.
$[Ru(bipy)_2]^{2+}$	I_{total} , τ (zhášanie)	N_{agg} – priem. agregáčn. č.

cesy vzájomného vzťahu medzi pomerom intenzít emisných pásov a polaritou rozpúšťadla³⁴. Závislosť pyrénovej emisie od polaroty rozpúšťadla je vyjadrená pomerom intenzít I_1/I_3 (alebo I_3/I_1), kde pás I_1 zodpovedá prechodu $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$ (0–0) a pás I_3 prechodu $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=1}$, pričom S_1 je prvý singletový excitovaný stav a S_0 je základný stav pyrénu (obrázok 1).

Tieto hodnoty sa pohybujú od ~1,9 v polárnych rozpúšťadlách (1,87 vo vode) do ~0,6 v uhľovodíkoch.

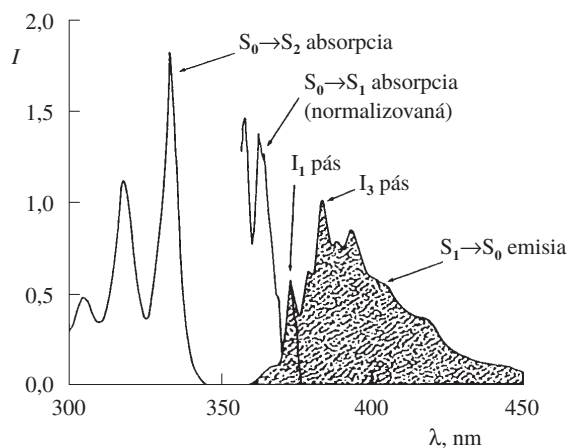
Iné polycyklické aromatické zlúčeniny, ktoré boli vyšetrené ako značky micelárnych a polymérnych systémov, sú fenantren a trifenyln³⁵. Doteraz sa však nepoužili na prešetrenie interakcie polymér-rozpustená látka.

P C A : Užitočnou vlastnosťou 1-pyrénkarboxylaldehydu (PCA) v roztoku je závislosť jeho fluorescence od permitivity (ϵ) rozpúšťadla³⁶. Stanovil sa empirický lineárny vzťah medzi vlnovou dĺžkou maxima emisie (λ_{em}^{max}) a permitivitou (ϵ). Štúdium emisných vlastností PCA v širokej škále navrhnutých rozpúšťadiel však ukazuje, že závislosť je oveľa zložitejšia³⁷.

A N S : Kvantový výťažok fluorescence (ϕ_F) 8-anilínonaftalén-1-sulfónovej kyseliny (ANS), definovaný ako pomer počtu emitovaných fotónov k počtu absorbovaných fotónov, vykazuje značnú závislosť od polaroty solvatačného prostredia³⁸. Na hodnotu ϕ_F môže vplývať množstvo ďalších faktorov. V najvšeobecnejšom prípade je kvantový výťažok fluorescence ϕ_F daný vzťahom:

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_Q[Q] + k_{IC} + k_{ISC} + k_P + k_{ET}} \quad (1)$$

pričom $[Q]$ je koncentrácia ľubovoľného prítomného zhášadla, k_F , k_Q , k_{IC} , k_{ISC} , k_P a k_{ET} sú podľa poradia rýchlostné konštanty fluorescence, zhášania, vnútornej konverzie, medzysystémového prechodu, fotochemickej reakcie v excitovanom stave a prenosu energie³⁹.



Obr. 1. Absorbčné a emisné spektrum pyrénu v cyklohexáne; pás (0–0) v absorbčnom spektre je normalizovaný k emisnému prechodu (0–0) (cit.³⁴), I – normalizovaná

Vhodnými tripletovými značkami sa ukázali aj deriváty benzofenónu⁴⁰, ktoré vykazovali silnejšiu emisiu pri 77 K a slabšiu pri laboratórnej teplote. Na klasifikáciu najnižšieho singletového stavu musí byť preskúmaný vplyv polaroty rozpúšťadla na posun najdlhovlnnejšieho pásu. Benzofenón vykazuje najnižší singlet typu $n-\pi^*$. Pretože singlet-tripletové rozštiepenie je nízke, triplet je tiež typu $n-\pi^*$ (cit.⁴⁰). Tento záver nie je všeobecne platný pre benzofenónové deriváty substituované v polohe 4. Lepšie vibračné rozlíšenie emisie sa pozorovalo pre monoketóny a alkylsubstituované antrachinóny v nepolárnych matriciach^{41,42}. Vibračné rozlíšenie emisie sa podstatne nezlepšilo pre benzofenón. Vplyv polaroty rozpúšťadla na absorbčné spektrá sa koreloval s vplyvom polaroty polymérnej matrice na emisiu a jej zánik pre monoketóny benzofenónového typu⁴⁰ so snahou o kvalitatívne pochopenie faktorov vplyvajúcich na vibračnú štruktúru emisie týchto monoketónov. Vplyv polaroty polymérnej matrice na dobu

života monoketónov benzofenónového typu je menší ako na vibračné rozlíšenie.

Ďalšími vhodnými tripletovými značkami sú deriváty 1,2-diketónov. Hrdlovič a Lukáč⁴³ sledovali vplyv polymérneho prostredia na fotofyzikálne a fotochemické procesy derivátov 1,2-diketónov. Boli vyšetrené absorpčné a emisné spektrá derivátov benzilu a 1-fenylpropán-1,2-diónu v roztoku a v rôznych polymérnych matriciach. Najdlhovlnnejší absorpčný pás nízkej intenzity sa pri všetkých necyklických derivátoch posúval hypsochrómne od nepolárneho k polárnemu rozpúšťadlu, čo je typické pre $n-\pi^*$ prechod. Najviac intenzívny druhý pás typu $\pi-\pi^*$ sa posúval bathochrómne. V polymérnych matriciach bol pozorovaný nepatrný hypsochrómny posun s rozší-

rením emisného pásu. Doba života fosforescencie 1,2-diketónov leží v rozsahu 2–5 ms a emisia zaniká monoexponenciálne. Pri laboratórnej teplote zánik fosforescencie je oveľa rýchlejší a môže byť nafitovaný biexponenciálou.

Tripletné značky derivátov 1,2-diketónov sa môžu použiť ako donory, alebo akceptory tripletnej energie. Tieto procesy môžu byť monitorované zhášaním, alebo senzibilizáciou emisie^{44,45}. Chromofóry typu nízkomolekulových 1,2-diketónov boli viazané na makromolekuly^{46,47} a makromolekuly označené 1,2-diketónmi boli použité na štúdium rozličných fotofyzikálnych a fotochemických procesov.

Ako vhodnou fosforescencnou značkou sa ukazujú aj deriváty 9,10-antrachinónu⁴², ktorých emisia (fosforescencia) je

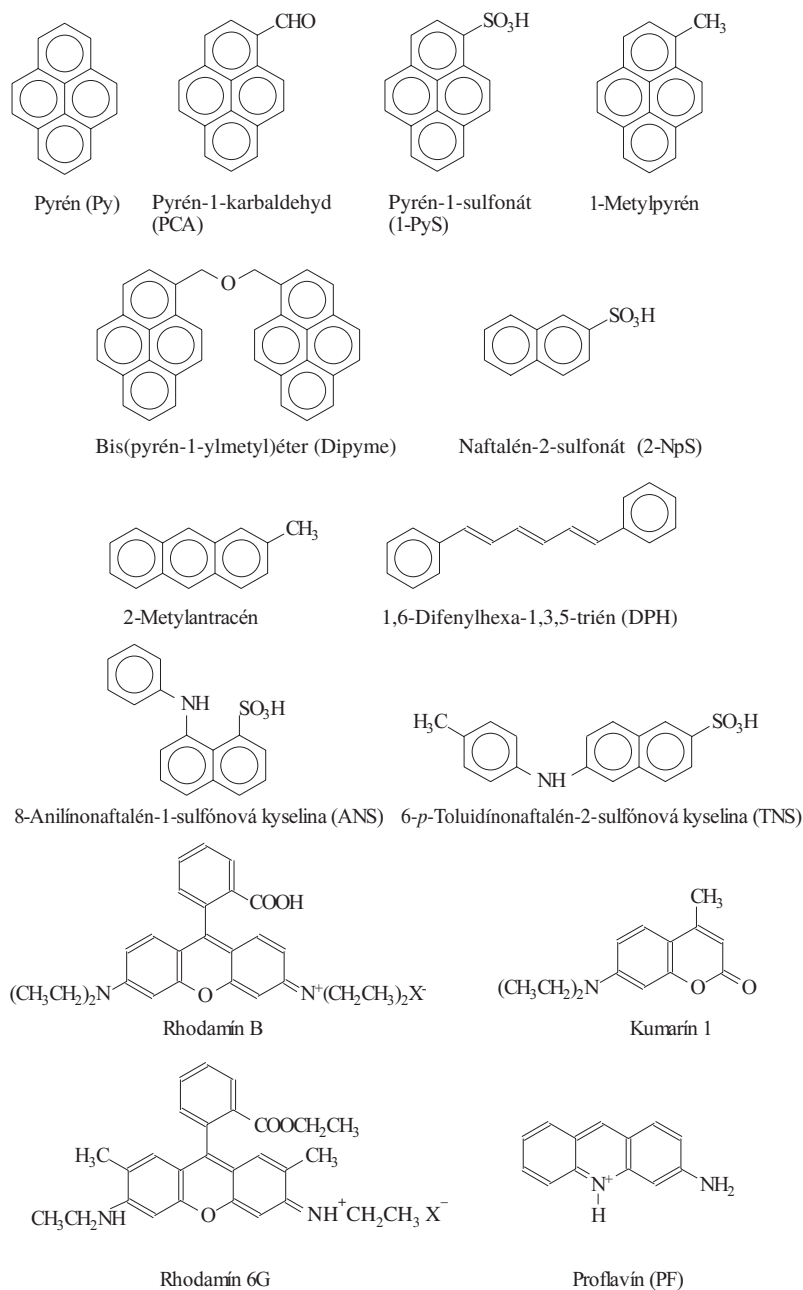


Schéma 1. Chemická štruktúra najbežnejších fluorescencných značiek

ovplyvnená polymérnou maticou. V nepolárnych uhľovodíkových maticiach boli získané spektrá s dobrým vibračným rozlíšením, pričom dominantnou bola základná vibrácia karbonylovej skupiny (1680 cm^{-1}). V polárnom poly(vinylalkohole) vibračná štruktúra úplne zaniká a intenzita klesá 5 až 10 krát. Vysoká fotochemická reaktivita vykazovaná 9,10-antrachinónom a jeho derivátmi bola využitá v rozličných aplikáciách, ako napr. pri zosieťovaní polymérov, senzibilizácii polymérnej degradácie a v experimentálnych systémoch na premenu a uskladnenie solárnej energie. Už dlho je jasné, že svetelná stabilita niektorých antrachinónových farbív v celulóзовých vláknach je dosť nízka⁴⁸. Fotochemická reaktivita 9,10-antrachinónu a jeho derivátov silne závisí od substituentov a prostredia. Nedávno bolo ukázané, že polymérna matica silne vplyva na emisiu niektorých monoketónov a nesubstituovaného 9,10-antrachinónu, obzvlášť na vibračnú štruktúru emisie⁴¹.

Komplikujúcim faktorom využitia značiek môže byť ich pohyblivosť alebo difúzia, ktorá znemožní ich presnú a špecifickú lokalizáciu. Heppel⁴⁹ ukázal, že koeficient translačnej difúzie antracénu v roztoku nezávisí od prítomnosti polyizobutylénu, dokonca aj keď systém bol tak koncentrovaný, že sa tvoril gél. Na druhej strane v systémoch tvoriacich vodíkové väzby, ako napr. glycerol, ale aj poly(vinylalkohol) (PVA), alebo gél želatíny, sa rýchlosť difúzie značne znižuje. V prípade makromolekulových systémov sa zdá pravdepodobné, že pre tvorbu kavit voľného objemu, do ktorých sa môžu premiestniť difundujúce molekuly, je nevyhnutný koordinovaný pohyb bočných skupín v polyméri, ktorý je ovplyvnený vodíkovými väzbami. Buettner⁵⁰ získal podobné výsledky s vysušenými želatínovými filmami obsahujúcimi 1-naftol. Pozoroval intenzitu fluorescencie po záblesku od prítomnosti kyslíka v 1-naftol obsahujúcej matici a ukázal, že kyslík by mohol byť odstránený z blízkeho okolia 1-naftolu opakovaným zábleskom. V dôsledku tvorby vodíkových väzieb medzi peptidovými molekulami v želatíne je rýchlosť difúzie kyslíka značne menšia ako v polymérnych esteroch, napr. v PMMA, v ktorých je veľmi malá interakcia medzi reťazcami na účet vodíkových väzieb. Ďalším dôvodom zníženia rýchlosti difúzie v polyméroch s vodíkovými väzbami je, že napr. v želatíne a v PVA nedochádza k samozhášaniu tripletov, ktoré bolo pozorované pre 2-naftol alebo erytrozin. Toto pozorovanie naznačuje, že za týchto podmienok tieto molekuly nemôžu difundovať do takej vzdialenosti, aby nastala medzi nimi interakcia.

3. Tepelná história a prechody v pevnej fáze

Všeobecne je známe, že doba života fosforescencie rozličných prímiesnych molekúl v polyméroch alebo sklách tvorených malými molekulami závisí od času, uplynutého od vytvorenia skla. Napr. Martin a Kalantar⁵⁰ pozorovali, že doba života fosforescencie benzénu a príbuzných chromofórov v EPA sklách rastie v priebehu prvých 5–6 hodín od vytvorenia skla. Ak sa sklám poskytla relaxačná doba niekoľko hodín po meraní, nepozorovali sa žiadne zmeny. Tento efekt sa vyskytuje iba v takých sklách, u ktorých sa teplota sklovitého prechodu nachádza v intervale $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ od teploty merania (77 K). V dôsledku veľkej makroskopickej viskozity polymérne sklá sa nikdy nebudú nachádzať v termodynamickej rovnováhe pod teplotou sklovitého prechodu.

Fotofyzika prímiesnych molekúl môže úplne závisieť od

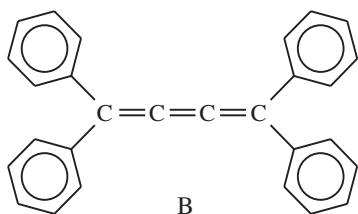
teploty, pri ktorej sa tvorí sklo. Tento efekt vidieť v práci Franka a Harraha⁵², kde koncentrácia excimérových centier v PS a v polyvinylnaftaléne rozpustenom v PS, závisí od teploty, pri ktorej bol film nanosený a sušený. Po sušení môžu byť merania uskutočnené pri značne nižších teplotách, čo neovplyvňuje na konformáciu makromolekúl a výslednú koncentráciu centier. Ak je teplota merania značne nižšia od teploty sklovitého prechodu polyméru, potom je málo pravdepodobné, aby boli možné veľké zmeny v konformácii makromolekúl a tým dochádzalo k premiestňovaniu a prípadne k čiastočnému zániku excimérových centier.

V polymérnej matici pri 77 K je úplne zamrznutý solvatačný obal základného stavu rozpustenej dopovanej látky. Charakter solvatačného obalu základného stavu je daný jednak interakciou rozpustenej látky–polymérna matica (termodynamický efekt) a jednak spôsobom prípravy (kinetický efekt). Pri príprave filmov odlievaním z roztoku sa pri pomalom odparovaní vytvorí solvatačný obal, ktorý je energeticky optimálny pre základný stav. Komplikujúcim faktorom pri štandardnej príprave polymérnych filmov odlievaním môže byť rôzny stupeň agregácie dopovanej látky, i keď sa vychádza z homogénnych roztokov a finálne filmy sú opticky priehľadné. Pri príprave filmov lisovaním z prášku solvatačný obal rozpustených látok nie je pri danej teplote v termodynamickej rovnováhe, pretože príprava sa deje za značne nerovnovážnych podmienok a síce rýchle vyhriatie, lisovanie a rýchle ochladenie. Pri difúzii rozpúšťanej látky do polymérneho filmu obsadzuje molekula rozpustenej látky dostupné miesta v hmote polyméru. Pri semikryštalických materiáloch dopant vniká najmä do amorfnej časti a na rozhranie amorfnej a kryštalickej fázy. Obsadenie na rozhraní amorfnej a kryštalickej fázy je určené spôsobom prípravy.

Z údajov práce Somersalla a spol.⁵³ vidieť, že fosforescencia polymérov obsahujúcich bočnú karbonylovú a aromatickú skupinu závisí od teploty. Nespojitosť sa pozorovala na grafe závislosti logaritmu intenzity emisie od prevrátenej hodnoty teploty v zhode s rozmrazovaním niektorých typov molekulového pohybu. Zhášanie fosforescencie kyslíkom je v tomto prípade ďalším dôkazom toho, že pohyb kyslíka a ostatných malých molekúl cez polymérne matrice je uľahčený malými rotáciami a vibráciami bočných skupín hlavného polymérneho reťazca. V dôsledku toho, že tieto pohyby zamrzajú pri teplote, ktorá sa približuje k absolútnej nule, difúzne koeficienty tiež dosiahnú zanedbateľné hodnoty.

4. Vplyv orientácie na fotoprocesy v maticiach

Dôležitá výhoda polymérnych matric v porovnaní s EPA sklami pri 77 K alebo anorganickými sklami pri laboratórnej pozostáva v tom, že môžu byť ľahko orientované mechanickým natiahnutím. Táto vlastnosť bola využitá na štúdium optických vlastností orientovaných systémov malých molekúl v rozličných polymérnych maticiach. Napríklad, Bott a Kurucsev⁵⁴ študovali smer prechodových momentov malých molekúl podľa spektier dichroizmu v natiahnutých filmoch polyvinylalkoholu a polyetylénu (PE). Ako sondy sa použili malé molekuly naftalénu, antracénu, chinolínu a akridínu. Spomenutí autori⁵⁴ prišli k záveru, že distribúcia molekúl vo filmoch podľa orientácie nie je celkom určená tvarom molekúl a vo všeobecnom prípade hodnoty všetkých troch orientačných



parametrov pre každú molekulu treba určiť separovane pre každý systém rozpustená látka–polymérna matrica tak, aby sa zistil smer prechodového momentu zo spektier dichroizmu.

Podobný prístup použili Aviv a spol.⁵⁵, ktorý študovali fotodimerizáciu tetrafenylbutatriénu (štruktúra B) v nematickom kvapalno-kryštalickom systéme a v orientovanom polyetyléne (PE). Kvantitatívna dimerizácia bola dosiahnutá v cholesterovej fáze, zatiaľ čo v amorfnej tavenine je potlačená. Dimerizácia prebieha aj v PE, ale kvantový výťažok 3× vzrastie v natiahnutom orientovanom stave polyméru. Taktiež sa pozorovalo, že fotodimerizácia tetrafenylbutatriénu (II) neprebíha vo viskózných roztokoch parafínových olejov, ale prebieha v amorfnej fáze PE. Autori navrhli, že v polymérnom prostredí ako v natiahnutých tak i v neorientovaných systémoch fotodimerizácia je uľahčená pri predĺžení doby života excitovaného stavu. Zdá sa pravdepodobným, že pozorované vplyvy sú určené preferenčnou orientáciou v kryštalickej fáze polyetylénu a v kvapalných kryštáloch.

5. Fotofyzikálne vlastnosti kumarínu a jeho derivátov

Kumarín (2*H*-1-benzopyrán-2-ón) a jeho deriváty sa hojne vyskytujú v prírode. Veľa prírodných a syntetických derivátov kumarínu sa využíva v rôznych aplikáciách v chémii, biológii, medicíne a fyzike. Prevažná časť aplikácií derivátov kumarínu je založená na ich luminiscenčných vlastnostiach. Z tohoto dôvodu sa venuje stále pozornosť príprave rôzne substituovaných derivátov kumarínu a tiež charakteristike ich spektrálnych vlastností.

Povaha najnižšieho excitovaného stavu kumarínu a niektorých jeho derivátov sa študovala⁵⁶ použitím statických a časovo-rozlišených fluorescenčných meraní pri laboratórnej teplote a taktiež využitím anizotropie fluorescencie pri 77 K v nepolárnych a polárnych rozpúšťadlách v spojitosti s teoretickými údajmi. Výsledky ukazujú, že najnižší excitovaný stav S_1 nesubstituovaného kumarínu má n, π^* charakter v rozličných rozpúšťadlách, čo vedie k nízkej fluorescencii. Substitúcia v polohách 3–8 vedie k zmene charakteru tohoto S_1 stavu z n, π^* na π, π^* a následne tým aj k vyššej intenzite fluorescencie. Problematikou určenia poradia elektronických stavov, zmiešavania stavov a následne fotofyzikálnym a fotochemickým vlastnostiam kumarínových systémov sa zaoberali aj skoršie práce^{57,58}.

V súčasnosti je známe, že určité zlúčeniny, ktoré majú blízko ležiace excitované stavy o rozličnej konfigurácii, môžu prejavovať zvláštne vlastnosti s ohľadom na ich fotofyzikálne procesy. Existuje viacero príkladov^{59,60}, ako je duálna emisia substituovaných dialkylanilínov, súvisiaca s relaxáciou stavu s torzným vnútromolekulovým prenosom náboja (TICT). Medzi zlúčeniny, kde najnižšie singletné n, π^* a π, π^* stavy môžu

silne vplyvať na fotofyzikálne vlastnosti, patria i niektoré kumarínové deriváty.

Nedávno bolo ukázané, že luminiscenčné vlastnosti 4-alkyl a 7-alkoxy derivátov kumarínu silne závisia od prostredia⁶¹. Spektroskopické štúdie spolu s výpočtami rýchlostnej konštanty radiačného prechodu indikujú, že 4-alkyl a 7-alkoxy substituenty nezmenia symetriu elektrónového oblaku kumarínového skeletu. Pozorované zmeny rýchlosti radiačného prechodu a tiež polohy absorpčného a emisného maxima môžu byť vysvetlené zmenami v elektrónovom prechodovom momente molekuly, spôsobené slabým donorným potenciálom substituentov. Stanovil sa výrazne vyšší kvantový výťažok a doba života fluorescencie niektorých derivátov kumarínu vo viskóznom glycerole ako v metanole, čo vedie k tvrdeniu, že torzná rotácia alkyl a alkoxy substituentov súvisí s rýchlosťou bezradiačnej vnútornej konverzie (k_{IC}).

Fotofyzikálne vlastnosti 3-chlóro-7-metoxi-4-metylkumarínu sú ovplyvnené polaritou rozpúšťadla. Rýchlostná konštantá vnútornej konverzie (k_{IC}) sa zmení až o 2 rády pri prechode od nepolárnych rozpúšťadiel k polárnej vode⁶². Dramatická zmena k_{IC} je spôsobená skutočnosťou, že tam je pokles aktivačnej energie vnútornej konverzie (bezradiačných procesov), pretože $S_2 (n, \pi^*)$ stav je blízko ležiaci $S_1 (\pi, \pi^*)$ stavu. S rastúcou polaritou rozpúšťadla sa rozšíri energetická medzera medzi týmito stavmi a klesá veľkosť tohoto efektu a následne rastie kvantový výťažok fluorescencie⁶². Fotofyzikálne vlastnosti niektorých derivátov kumarínu sú nevyhnutne určene vzájomnou lokalizáciou dvoch energeticky blízko ležiacich n, π^* a π, π^* singletných stavov, ktoré dovoľujú významné $n, \pi^* - \pi, \pi^*$ zmiešavanie, závisiace od povahy substituenta a rozpúšťadla⁵⁶.

Niektorí autori^{62–64} pozorovali pokles kvantového výťažku fluorescencie pre kumarínové deriváty substituované v polohách 3–8 v polárnych rozpúšťadlách v porovnaní s nepolárnymi rozpúšťadlami. Neobyčajne veľký Stokesov posun sa pozoroval u derivátu kumarínu s dimethylaminovou skupinou v polohe 3 v dôsledku vnútromolekulového prenosu náboja⁶³ (ICT). Rôzne bezradiačné mechanizmy vedúce k dezaktivácii najnižšieho excitovaného stavu, ktoré konkurujú fluorescencii, sú vnútromolekulový prenos náboja⁶³ (ICT), tvorba torzného vnútromolekulového prenosu náboja^{64,65} (TICT) a taktiež zmena planárnej na pyramidálnu konfiguráciu aminovej skupiny v excitovanom stave⁶⁴. Napriek množstvu štúdií, úloha fotofyzikálnych dezaktivačných procesov prebiehajúcich v substituovaných kumarínoch nie sú stále dobre pochopené. Taktiež sa navrhlo⁶⁵, že tvorba vodíkovej väzby môže vplyvať na fotofyzikálne vlastnosti niektorých kumarínových derivátov v roztoku. Fotofyzikálne vlastnosti derivátov 7-aminokumarínu vo vode sú veľmi odlišné od vlastností v alkoholových roztokoch spôsobených tvorbou špecifických vodíkových väzieb medzi rozpustenou látkou a protickým rozpúšťadlom. Tieto interakcie závisia od stupňa alkylácie aminovej skupiny a vplyvajú nie iba na posuny v absorpčných a emisných spektrách, ale tiež na bezradiačné dezaktivačné procesy (tvorba TICT stavu).

V centre záujmu fyzikov sú kumarínové deriváty ako aktívne prostredie vo farbičkových laseroch^{3–5} a ako fotosenzibilizátory^{6,7}. Viacerí autori charakterizovali deriváty kumarínu substituované v polohách 3–8 predovšetkým ako farbivá vhodné pre lasery^{64,66–69}. Najúčinnnejšie ako laserové farbivá sú kumaríny substituované v polohe 7 elektrónodornou skupi-

nou ako hydroxy, alkoxy a amino, pričom v polohe 3,4 a 6 sú rôzne elektrónakceptorné skupiny. Zvýšenie účinnosti farbičkového lasera sa obvyčajne dosiahne cez zmenu prenosu energie vo farbičkovom-laserovom mechanizme⁶⁹⁻⁷¹. Mechanizmus prenosu energie je ovplyvnený metódou excitácie a fluorescenčnými charakteristikami donorovej farbičky.

Množstvo rozličných materiálov sa testovalo ako pevné médium pre laserové farbičky, pričom polymérne matrice majú niekoľko dôležitých výhod, ako dobrá kompatibilita s organickými farbičkami, dobrá optická homogenita a sú prístupné k nenákladným výrobným technikám, ktoré by mohli uľahčiť miniaturizáciu a návrh integrovaných optických systémov. Nedávno bola opísaná účinná laserová emisia s dobrou stabilitou pre rozličné polymérne matrice dopované s rodaminovými a kumarínovými farbičkami^{72,73}. Taktiež bol prešetrený vplyv rastúcej obmedzenosti mobility farbičkových molekúl na účinnosť lasera⁷⁴. Účinnosť lasera klesá ak viskozita prostredia rastie, reflektujúci vplyv meniacej sa mobility molekúl a polarizácie prostredia na laserový výťažok. Získané výsledky naznačujú, že použitie prostredia s nižšou polaritou pre kumarínové farbičky vedie k nárastu laserovej účinnosti. Analýzou výsledkov získaných použitím difúznej teórie v izotropných látkach môžu byť získané difúzne koeficienty farbičkových molekúl v rozličných vzorkách.

Zaujímavé sú fotofyzikálne vlastnosti série kumarínových laserových farbičiek v prostredí vodného roztoku polyelektrolytu⁷⁵. Kovalentné viazanie farbičky na poly(metakrylovú kyselinu) (PMAA) vo vode je ukázané cez pozorovanie výrazného modrého posunu fluorescenčného pásu a nárastu kvantového výťažku emisie, doby života a polarizácie oproti polárnym rozpúšťadlám. Systematická zmena fluorescenčných vlastností naznačuje, že hydrofóbne farbičky sa zdržujú v pomerne nepolárných a vysoko viskózných mikrodoménach vodných roztokov PMAA pri nižšom pH, pri ktorom je dôležitá kompaktná konformácia elektroneutrálneho polyelektrolytu. Prechod z hyperglobulovej konformácie môže byť ľahko sledovaný z odozvy fluorescencie kumarínových farbičiek ako vlnová dĺžka, kvantový výťažok alebo polarizačné údaje. Porovnanie fluorescenčných údajov vo vodnom roztoku PMAA s vodným roztokom glycerolu ukazuje, že mikroviskozita vo vnútri PMAA je takmer rovnaká ako v čistom glycerole (>5,0 poise pri 20 °C). Vplyv nízkopolárneho a vysokoviskózneho prostredia polymérnych domén zvýši energiu emisného ICT stavu a spomalí bezradiačný zánik ICT→TICT. Zvýšenie fluorescencie a rozpustnosti vo vode kumarínových farbičiek kovalentne viazaných na PMAA môže mať praktický význam pri použití týchto farbičiek ako aktívneho prostredia vo farbičkových laseroch.

Nedávno sa pozoroval výrazný nárast intenzity fluorescencie (až 7 krát) pre 7-(dietylaminó)-4-metylkumarín (Kumarín 1) v obmedzenom geometrickom usporiadaní v pórovitých nanokompozitoch⁷⁶. Zabránenie agregácie kumarínovej farbičky a zmena kryštálového poľa v okolí molekuly Kumarínu 1 v priestoroch medzi nosnými piliermi v flovitom pórovitom nanokompozite zjavne vedie k zvýšeniu intenzity fluorescencie. Toto výrazné zvýšenie v intenzite fluorescencie je prisúdené izolácii molekuly Kumarínu 1 v priestoroch medzi piliermi s malými alebo žiadnymi interakciami medzi molekulami. Je jasné, že fluorescenčná účinnosť je vyššia u fluorescenčných značiek s rigidnou, planárnou štruktúrou⁷⁶ a agregácia týchto molekúl má určitú úlohu vo fluorescenčnom

zhášaní. Molekuly, ktoré tvoria diméry a väčšie agregáty, majú často zreteľne rozdielne absorpčné pásy. V niektorých prípadoch je pozorovaná slabá alebo žiadna fluorescencia. Vo všeobecnosti, molekuly sa agregujú vo väčšom rozsahu vo vode ako v organických rozpúšťadlách. Jednou z efektívnych ciest na zabránenie agregácie molekúl je izolovať molekuly v matici^{78,79}. Pozitívne výsledky s vhodnými kumarínovými komplexami⁷⁶ navrhujú niekoľko možných aplikácií farbičkových nanokompozitov v lineárnej a nelineárnej optike.

Rezonančný prenos energie bol prešetrený na niekoľkých donor-akceptorových pároch⁸⁰⁻⁸². Nedávno sa pozoroval rezonančný prenos energie medzi laserovými farbičkami odvodených od kumarínu v roztoku^{69,70,83}. Experimentálne a teoretické hodnoty rýchlostných konštánt bezradiačného prenosu energie (k_{ET}) a kritických prenosových vzdialeností (R_0) boli stanovené v rozličných rozpúšťadlách. Získané výsledky a nezávislosť týchto hodnôt od viskozity rozpúšťadla naznačujú, že rezonančný prenos energie je dominantným mechanizmom. Molekulová štruktúra týchto laserových farbičiek sa zdá hrať dôležitú úlohu v účinnosti procesov prenosu energie. Na sérii kumarínových farbičiek, ktoré boli kovalentne viazané vo vodo-rozpustnom polyméri (poly(metakrylová kyselina), PMAA), boli prezentované charakteristiky rezonančného prenosu energie⁸⁴. Účinný prenos singletnej energie sa uskutočňuje medzi kumarínovými farbičkami kovalentne viazanými na kompaktnú alebo globulovú formu PMAA vo vode. Viazanie v medziach polymérnych mikrodomén sa zdá určujúcim faktorom na uskutočnenie prenosu energie. Údaje prenosu energie sú získané zo zhášania fluorescencie donora, nárastu fluorescencie akceptora a významnej depolarizácie akceptorovej emisie.

Fotofyzikálne vlastnosti vybraných kumarínových značiek ako fluorescenčné maximum, kvantový výťažok, polarizácia alebo prenos energie, ktoré sú voľné alebo kovalentne viazané na polyméri, nás môžu informovať o mikroskopickom polarite a viskozite polymérnych mikrodomén. Z tohoto dôvodu kumarínové deriváty ako značky priťahujú pozornosť na monitorovanie rozličných aspektov prostredia.

6. Záver

Polymérne matrice vykazujú špecifické zvláštnosti, ktoré majú svoje prednosti najmä, čo sa týka pohodlnej manipulácie, dlhodobého uskladňovania vzoriek, špecifického usporiadania a obmedzenia vplyvu kyslíka. Kvalitatívne a kvantitatívne postihnutie týchto špecifických zvláštností bude hrať dôležitú úlohu pri použití polymérnych matric napr. ako nosičov pre laserové farbičky, alebo pri konštrukcii senzorov rôznych typov. Na príklade kumarínových derivátov, substituovaných v polohe 3, sme ukázali výraznú závislosť fotofyzikálnych procesov od prostredia a možnosti využitia týchto efektov.

LITERATÚRA

1. Mayer A., Neuenhofer S.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33, 1044 (1994).
2. Prasanna de Silva A., Gunaratne H. Q. N., Gunnlangsson T., Huxley A. J. M., Mc Coy C. P., Rudemacher J. T., Rice T. E.: *Chem. Rev.* 97, 1515 (1997).
3. Drexhage K. H., v knihe: *Dye Lasers* (Schäfer F. P., ed.), kap. 4. Springer-Verlag, Berlin 1970.

4. Haydon S. C.: Spectrosc. Lett. 8, 815 (1975).
5. Schimitschek E. J., Trias J. A., Hammond P. R., Henry R. A., Atkins R. L.: Opt. Commun. 16, 313 (1976).
6. Song S., Harter M. L., Moore T. A., Herndon W. C.: Photochem. Photobiol. 14, 521 (1971).
7. Tuveson R. W., Wang G. R., Becker R. S.: Photochem. Photobiol. 56, 341 (1992).
8. Schröder U., Diehl H. A.: Biochim. Biophys. Acta 913, 185 (1987).
9. Häberle W., Gruler H., Dutkowski Ph., Müller-Enoch D.: Z. Naturforsch. 45c, 273 (1990).
10. Pal R., Petri W. A. Jr., Ben-Yashar V., Wagner R. R., Barenholz Y.: Biochemistry 24, 573 (1985).
11. Kraayenhof R., Sterk G. J., Sang H. W. W. F.: Biochemistry 32, 10057 (1993).
12. Fauler G.: Appl. Fluor. Technol. 1, 14 (1989).
13. Lewis G. N., Lipkin D.: J. Am. Chem. Soc. 64, 2801 (1942).
14. Geacintov N., Oster G., Cassen T.: J. Opt. Soc. Am. 58, 1217 (1968).
15. Jousset-Dubien J., Lesclaux R.: Pure Appl. Chem. 34, 265 (1973).
16. Farid S., Martic P. A., Thompson D. R., Specht D. P., Hartman S. E., Williams J. L. R.: Pure Appl. Chem. 51, 241 (1979).
17. Suppan P.: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 50, 293 (1990).
18. Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 1333 (1988).
19. Schmidt E., Loelinger H., Zurcher R.: Helv. Chim. Acta 61, 488 (1978).
20. Guillet J. E.: *Polymer Photophysics and Photochemistry*. Cambridge University Press, Cambridge 1985.
21. Michl J., Thulstrup J. W.: *Spectroscopy with Polarized Light. Solute Alignment by Photoselection in Liquid Crystals, Polymers and Membranes*. VCH, Deerfield Beach 1986.
22. Salmassi A., Schnabel W.: Polym. Photochem. 5, 215 (1984).
23. Uznanski P., Kryszewski M., Thulstrup E. W.: Eur. Polym. J. 27, 41 (1991).
24. Phillips P. J.: Chem. Rev. 90, 425 (1990).
25. Nadolski B., Uznanski P., Kryszewski M.: J. Macromol. Sci. Phys. B23, 221 (1984).
26. Shpolskii E. U.: Sov. Phys. Usp. 3, 372 (1960).
27. Vo-Dinh T., Suter G. W., Kallir A. J., Wild U. P.: J. Chem. Phys. 89 3026 (1985).
28. Wehry E. L., Mamantov G.: Prog. Anal. Spectrosc. 10, 507 (1987).
29. Bolt J. D., Turro N. J.: Photochem. Photobiol. 35, 305 (1982).
30. Cline-Love L. J., Skrilec M.: Anal. Chem. 53, 1872 (1981).
31. Winnik F. M., Regismond S. T. A.: Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 118, 5 (1996).
32. Kalyanasundaram K., Thomas J. K.: J. Am. Chem. Soc. 99, 2039 (1977).
33. Dong D. C., Winnik M. A.: Can. J. Chem. 62, 2560 (1984).
34. Karpovich D. S., Blanchard G. J.: J. Phys. Chem. 99, 3951 (1995).
35. Nakashima K., Tanaka I.: Langmuir 9, 90 (1993).
36. Thomas J. K.: Chem. Rev. 80, 283 (1980).
37. Dederen J. C., Coosemens L., DeSchryver F. C., Van Dornael A.: Photochem. Photobiol. 30, 443 (1979).
38. Trauble H., Overpath P.: Biochim. Biophys. Acta 307, 491 (1973).
39. Turro N. J.: *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin-Cummings, Menlo Park 1978.
40. Hrdlovič P., Srnková K.: Eur. Polym. J. 28, 1279 (1992).
41. Hrdlovič P.: Polym. Photochem. 7, 359 (1986).
42. Hrdlovič P., Taimr L., Pospíšil J.: Polym. Deg. Stab. 25, 73 (1989).
43. Hrdlovič P., Lukáč I.: Polym. Deg. Stab. 43, 195 (1994).
44. Backstrom H. J. L., Sandros K.: Acta Chem. Scand. 14, 46 (1960).
45. Daneček J., Hrdlovič P., Lukáč I.: Eur. Polym. J. 12, 513 (1976).
46. Lukáč I., Zvara I., Hrdlovič P.: Eur. Polym. J. 18, 427 (1982).
47. Gebert M. S., Torkelson J. M.: Polymer 31, 2402 (1990).
48. McKellar J. F.: Radiat. Res. Rev. 3, 141 (1971).
49. Heppel G. E.: Photochem. Photobiol. 4, 7 (1965).
50. Buettner A. V.: J. Phys. Chem. 68, 3253 (1964).
51. Martin T. P., Kalantar A. H.: J. Phys. Chem. 72, 2256 (1968).
52. Frank C. W., Harrah L. A.: J. Chem. Phys. 61, 1526 (1974).
53. Sommersall A. C., Dan E., Guillet J. E.: Macromolecules 7, 233 (1974).
54. Bott C. C., Kurucsev T.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 71, 749 (1975).
55. Aviv G., Sagiv J., Yogev A.: Mol. Cryst. 36, 349 (1976).
56. Seixas de Melo J. S., Becker R. S., Maçanita A. L.: J. Phys. Chem. 98, 6054 (1994).
57. Haydon S. C.: Spectrosc. Lett. 8, (1975) 815.
58. Schulman S. G.: *Molecular Luminescence Spectroscopy* (Schulman S., ed.), sv. 1. Wiley-Interscience, New York 1985.
59. Rettig W.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 25, 971 (1986).
60. Zachariasse K., Grobys M., von der Haar Th., Hebecker A., Illichev Y., Kühnle W., Morawski O.: J. Inf. Recording 22, 553 (1996).
61. Heldt J. R., Heldt J., Ston M., Diehl H. A.: Spectrochim. Acta, Part A 51, 1549 (1995).
62. Seixas de Melo J. S., Becker R. S., Elisei F., Maçanita A. L.: J. Chem. Phys. 107, 6062 (1997).
63. Gáplovský A., Hrdlovič P., Donovalová J., Hrnčiar P.: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 59, 221 (1991).
64. Arbeloa T. L., Arbeloa F. L., Arbeloa J. L.: J. Lumin. 68, 149 (1996).
65. Rechthaler K., Köhler G.: Chem. Phys. 189, 99 (1994).
66. Arbeloa T. L., Arbeloa F. L., Tapia M. J., Arbeloa J. L.: J. Phys. Chem. 97, 4704 (1993).
67. Raju B. B., Varadarajan T. S.: J. Phys. Chem. 98, 8903 (1994).
68. Raju B. B., Varadarajan T. S.: J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 85, 263 (1995).
69. Raju B. B., Varadarajan T. S.: Laser Chem. 16, 109 (1995).
70. Raju B. B., Varadarajan T. S.: J. Lumin. 55, 49 (1993).

71. Saito Y., Nomura A., Kano T.: Appl. Phys. Lett. 53, 1903 (1988).
72. Sastre R., Costela A.: Adv. Mater. 7, 198 (1995).
73. Costela A., Garcia-Moreno I., Figuera J. M., Amat F., Sastre R.: Appl. Phys. Lett. 68, 593 (1996).
74. Costela A., Garcia-Moreno I., Barroso J., Sastre R.: Polym. Prepr. 37, 236 (1996).
75. Jones II G., Rahman M. A.: J. Phys. Chem. 98, 13028 (1994).
76. Włodarczyk P., Komarneni S., Roy R., White W. B.: J. Mater. Chem. 6, 1967. (1996)
77. Förster Th.: *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*. Vanderhoeck and Ruprecht, Göttingen 1951.
78. Avnir D., Levy D., Reisfeld R.: J. Phys. Chem. 88, 5956 (1984).
79. Tanaka H., Takahashi J., Tsuchiya J.: J. Non-Cryst. Solids 109, 164 (1989).
80. Speiser S., Katararo R.: Opt. Commun. 27, 287 (1978).
81. Ware W.: J. Am. Chem. Soc. 83, 4374 (1961).
82. Bennet R. G., Kellog R. E.: J. Photochem. Photobiol. 7, 571 (1968).
83. El-Kemary M. A.: Can. J. Anal. Sci. Spectrosc. 43, 95 (1998).
84. Jones II G., Rahman M. A.: Chem. Phys. Lett. 200, 241 (1992).

P. Hrdlovič and M. Kaholek (*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Use of Luminescence Probes for Spectral Characterization of Polymer Matrices**

Main features of polymers as supports for spectral measurements are summarized. Spectral characteristics of selected singlet and triplet probes, such as absorption and emission maxima, quantum yield and lifetime of emission, their anisotropy and energy transfer, are evaluated with respect to their use in common polymer matrices. Photophysical processes of 3-substituted coumarin derivatives are analyzed and their suitability for application as singlet probes in polymer matrices is evaluated.