

205483 L/1

INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ I FIZYCZNEJ  
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Komunikat Nr 309

WIDMA ELEKTRONOWE I WŁASNOŚCI  
LUMINESCENCYJNE ZAMROŻONYCH  
ROZTWORÓW WYBRANYCH TRÓJ- I  
CZTEROPIERSCIENIOWYCH DWUAZYN

Aleksandra Lewanowicz

Słowa kluczowe: dwuazyny, absorpcja, fluorescencja, fosforescencja, czasy życia fosforescencji, widma kwaziliniowe, stany elektronowe, sprzężenie spinowo-orbitalne

W r o c ł a w 1978

48100301002

Panu Profesorowi

Zdzisławowi Ruziewiczowi

składam serdeczne podziękowanie

za cenne wskazówki i pomoc

w przygotowaniu tej pracy



# SPIS TREŚCI

|                                                                                                                                      | Str. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Wprowadzenie                                                                                                                         | 1    |
| Rozdział I Stany elektronowe i własności luminescencyjne dwuazyn o trzech i czterech sześcioczłonowych skondensowanych pierścieniach | 2    |
| § 1. Dwuazapochodne antracenu                                                                                                        | 2    |
| § 2. Dwuazapochodne fenantrenu                                                                                                       | 5    |
| § 3. Dwuazapochodne czteropierścienowych węglowodorów aromatycznych                                                                  | 9    |
| Rozdział II Cel i zakres pracy                                                                                                       | 13   |
| Rozdział III Część doświadczalna                                                                                                     | 15   |
| Rozdział IV Widma elektronowe i własności luminescencyjne benzo[h]naftyrydyn                                                         | 20   |
| § 1. Dotychczasowe badania widm luminescencji                                                                                        | 20   |
| § 2. Badania własne                                                                                                                  | 21   |
| 2.1. Widma absorpcyjne benzo[h]naftyrydyn                                                                                            | 21   |
| 2.2. Widma fluorescencji benzo[h]naftyrydyn                                                                                          | 26   |
| 2.3. Dyskusja przejść elektronowych pomiędzy stanami singletowymi benzo[h]naftyrydyn                                                 | 29   |
| 2.4. Fosforescencja benzo[h]naftyrydyn                                                                                               | 32   |
| Rozdział V Widma elektronowe i własności luminescencyjne 5,12-dwuazatrójfenyleny                                                     | 40   |
| § 1. Dotychczasowe badania stanów elektronowych i luminescencji                                                                      | 40   |
| § 2. Badania własne                                                                                                                  | 41   |
| 2.1. Widmo absorpcyjne 5,12-dwuazatrójfenyleny                                                                                       | 41   |
| 2.2. Widmo fluorescencji 5,12-dwuazatrójfenyleny                                                                                     | 45   |

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3. Struktura elektronowa i stany singletowe<br>cząsteczki 5,12-dwuazatrójjfenylenu        | 48 |
| 2.4. Fosforescencja 5,12-dwuazatrójjfenylenu                                                | 49 |
| Rozdział VI Widma elektronowe i własności luminescencyjne 4,10-dwuazachryzenu               | 58 |
| § 1. Dotychczasowe badania stanów elektronowych<br>i luminescencji                          | 58 |
| § 2. Badania własne                                                                         | 60 |
| 2.1. Widma absorpcyjne 4,10-dwuazachryzenu                                                  | 60 |
| 2.2. Widma fluorescencji 4,10-dwuazachryzenu                                                | 62 |
| 2.3. Dyskusja przejść elektronowych pomiędzy<br>stanami singletowymi w cząsteczce 4,10-DACH | 63 |
| 2.4. Fosforescencja 4,10-dwuazachryzenu                                                     | 65 |
| 2.5. Symetria drgań aktywnych w widmach elektro-<br>nowych cząsteczki 4,10-dwuazachryzenu   | 67 |
| Rozdział VII Podsumowanie wyników i wnioski końcowe                                         | 72 |
| Literatura                                                                                  | 78 |
| Dodatek                                                                                     | 84 |

## Wprowadzenie

W niniejszej pracy podjęto badania własności luminescencyjnych kilku związków N-heterocyklicznych, dwuazapochodnych fenantrenu, trójfenyleny i chryzenu.

Rozdział I zawiera przegląd prac dotyczących stanów elektronowych i własności widmowych dwuazyn o trzech i czterech skondensowanych pierścieniach.

W rozdziale II przedstawiono problemy, których rozstrzygnięcie było celem pracy.

Rozdział III - to część doświadczalna, w której podano sposoby oczyszczania związków i rozpuszczalników użytych w badaniach, omówiono metodykę rejestracji widm, opisano działanie skonstruowanego układu pomiarowego rejestrującego krzywe gaśnięcia fosforescencji, a także metodę aproksymacji, pozwalającą na podstawie analizy otrzymanych krzywych gaśnięcia fosforescencji obliczać numerycznie wartość czasu życia fosforescencji.

W rozdziałach IV-VI przedstawiono kolejno wyniki własnych badań dotyczących benzo[h]naftyrydyn, 5,12-dwuazatrójfenyleny i 4,10-dwuazachryzenu, a w rozdziale VII przeprowadzono ich dyskusję.

W dwóch osobnych załącznikach zamieszczonych na końcu pracy zebrano rysunki i tablice cytowane w tekście.

ROZDZIAŁ I. Stany elektronowe i własności luminescencyjne  
dwuazyn o trzech i czterech sześcioczłonowych  
skondensowanych pierścieniach

§ 1. Dwuazapochodne antracenu

Stosunkowo niewiele jest informacji o stanach elektronowych trójpierścieniowych dwuazyn o liniowym układzie pierścieni. Szczególnie wiele uwagi poświęcono badaniom własności widmowych fenazyny (9,10-dwuazaantracen).

Już w roku 1944 Lewis i Kasha [1] obserwowali czerwoną fosforescencję tego związku o krótkim czasie życia i oszacowali energię emitującego stanu trypletowego.

Pierwsze obliczenie rozkładu gęstości  $\pi$ -elektronowych dla wszystkich izomerycznych dwuazaantracenów przeprowadzili metodą Hückla w roku 1949, Longuet-Higgins i Coulson [2]. Natomiast w latach 1957-59 Mataga i wsp. [3] oraz Goodman i wsp. [4] obliczyli wartości energii niższych wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych typu  $\pi, \pi^*$  dla kilkunastu związków, m. in. 9,10-dwuazaantracenu.

Luminescencję fenazyny w niskich temperaturach opisał w roku 1959 Harrel [5]. Zmierzony czas życia fosforescencji ( $\tau_{ph}$ ) tego związku, równy 0.24s, potwierdził wcześniejsze obserwacje [1].

Szczegółowe badania widm absorpcji monokryształów fenazyny w zakresie przejścia  $S(n, \pi) \leftarrow S_0$  w 77 i 4.2K przeprowadził w roku 1962 Hochstrasser [6].

Autor cytowanej pracy wyznaczył doświadczalnie położenie stanu  $^1(n, \pi^*)$  w kryształach fenazyny i przypisał mu symetrię  $^1B_u$ .

Dokładną wartość energii emitującego stanu trypletowego fenazyny próbowali, lecz bez powodzenia, wyznaczyć w roku 1963 Loustaneau i wsp. [7]. W pracy tej otrzymano jedynie szerokopasmowe widmo fosforescencji tego związku, pomimo użycia niskotemperaturowej matrycy Szpolskiego.

W roku 1964 McGlynn i wsp. [8] opublikowali po raz pierwszy widmo absorpcji  $T_1 \leftarrow S_0$  fenazyny i obliczyli wartość czasu życia jej fosforescencji. Jednak otrzymana wielkość różniła się znacznie od wyznaczonej doświadczalnie przez Harrela.

Wpływ ciśnienia na położenie pasma absorpcji  $^1L_b$  antracenu i jego azapochodnych zbadali Offen i Park [9].

Pasmowe widma absorpcji etanolowych i alkanowych roztworów kilku liniowych dwuazaacenów, m. in. fenazyny i benzo[g]chinoksaliny opisali w roku 1967 Kummer i Zimmerman [10].

W tym samym roku Hochstrasser i wsp. [11] wyznaczyli dokładnie położenie najniższego stanu  $^3(\pi, \pi^*)$  w kryształach fenazyny, a nieco później, w roku 1968 - położenie stanu  $^3(n, \pi^*)$  tego związku [12].

W latach 1966-69 Grabowska i wsp. [13-15] zbadali szczegółowo własności widmowe fenazyny w różnych środowiskach. W pracach tych określono położenie niższych wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych typu  $\pi, \pi^*$  w izolowanej cząsteczce fenazyny, a na podstawie badań widm absorpcji singlet-tryplet wyznaczono doświadczalnie wartość mocy oscy-

latora przejścia  $T_1 \leftarrow S_0$  oraz obliczono wartość  $\tau_{ph}$  tej cząsteczki. Otrzymana wartość  $\tau_{ph}$  była inna niż podana w [9], lecz zgodna z wynikami doświadczalnymi [5]. Przeprowadzone metodą PPP obliczenia wartości energii niższych wzbudzonych stanów elektronowych typu  $\pi, \pi^*$  dobrze odpowiadały wartościom wyznaczonym doświadczalnie.

Kwaziliniowe widmo fosforescencji fenazyny opublikował po raz pierwszy Pavlopoulos [16]. Podał on dokładną wartość energii najniższego stanu trypletowego w tej cząsteczce oraz zbadał polaryzację przejścia  $T_1 \rightarrow S_0$ .

Natomiast Anthéunis i wsp. [17] wyznaczyli stałe szybkości zaniku i obsadzania podpoziomów trypletowych w fenazynie, a Japar i wsp. [18] określili metodą spektroskopii błyskowej wydajność kwantową tworzenia trypletów  $\Phi_T$  fenazyny w różnych środowiskach.

Położenia stanów singletowych typu  $n, \pi^*$  w cząsteczce fenazyny próbowali wyznaczyć Hiroyashi i wsp. [19]. Dopiero jednak Mikami i wsp. [20-22], którzy zbadali widma absorpcji monokryształów fenazyny, kryształów mieszanych fenazyna-fenantren i fenazyna-fluoren oraz roztworów fenazyny w metylocykloheksanie, wyznaczyli na podstawie badań polaryzacyjnych widm położenie dwóch kolejnych stanów singletowych typu  $n, \pi^*$  w fenazynie, a także określili ich symetrię. Autorzy [20-22] zinterpretowali również widmo absorpcji drugiego przejścia singlet-tryplet w monokryształe fenazyny i zidentyfikowali stan  $^3(n, \pi^*)$  w tym związku, zbadali polaryzację widma fosforescencji fenazyny w kryształach fenantrenu, określili sy-

metrię drgań aktywnych w tej emisji oraz przedyskutowali możliwe mechanizmy sprzężeń wibronowo-spinowo-orbitalnych zachodzących w cząsteczce.

W roku 1976 Hirata i Tanaka [23] zbadali przejścia międzysystemowe  $S_3 \rightsquigarrow T_1$  w cząsteczce fenazyny i zaproponowali najbardziej prawdopodobną drogę konwersji do stanu  $T_1$ .

Badania przejść bezpromienistych  $T_1(\pi, \pi^*) \rightsquigarrow S_0$  w cząsteczkach aromatycznych z niewiążącymi elektronami, m.in. w fenazynie, przeprowadzono w [24].

## § 2. Dwuazapochodne fenantrenu

Istnieją 23 izomeryczne dwuazafenantreny, które można podzielić na fenantroliny, zawierające po jednym atomie azotu w skrajnych pierścieniach, benzo[h]naftyrydyny o pierścieniach azaaromatycznych oraz izomery o dwóch atomach azotu w jednym pierścieniu - skrajnym lub środkowym. Atomy azotu znajdują się w skrajnym pierścieniu np. w benzoftalazynach (atomy N w położeniu orto), w benzochinazolinach (atomy N w położeniu meta) lub w benzechinoksalinie (atomy N w położeniu para). Jedynym dwuazafenantrenem zawierającym dwa atomy azotu w środkowym pierścieniu jest benzo[c]cynnolina (5,6-dwuazafenantren).

W pracy [2] przeprowadzono obliczenia gęstości  $\pi$ -elektronowych dla wszystkich możliwych dwuazyn o szkielecie fenantrenowym.

Wiele uwagi poświęcono benzo[c]cynnolinie, która jak się wydaje, wykazuje szczególne własności luminescencyjne.



Widma absorpcji  $S_1(n, \pi^*) \leftarrow S_0$  ciekłego roztworu tego związku otrzymali po raz pierwszy w roku 1956 Badger i Walker [25].

W latach 1961-62 Lippert i wsp. [26,27] donieśli, że związek ten silnie fluoryzuje w etanolu i niepolarnym szklivię.

Emisję tę przypisali przejściu  $S_1(n, \pi^*) \rightarrow S_0$ . Autorzy tych prac obserwowali również żółtą fosforescencję 5,6-dwuazafenantrenu (5,6-DAF), związaną z przejściem  $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$ .

Wyniki Lipperta i wsp. dotyczące przypisania najniższych stanów elektronowych w cząsteczce 5,6-DAF zostały potwierdzone w roku 1966 przez Hochstrassera i Marzacco [28]. Autorzy [28] zbadali fluorescencję  $S_1 \rightarrow S_0$  oraz absorpcję  $S_1 \leftarrow S_0$  i  $T_1 \leftarrow S_0$  monokryształów 5,6-DAF w 4.2K i określili pochodzenie orbitalne niższego wzbudzonego stanu singletowego i trypletowego w tej cząsteczce.

Własności widmowe roztworów benzo[c]cynnoliny w szklivach czy rozpuszczalnikach polarnych w temperaturze pokojowej badano także w pracach [29-31]. Kilku autorów zajęło się badaniem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami 5,6-DAF a rozpuszczalnikiem w różnych temperaturach, obserwując zmiany wydajności kwantowej fluorescencji [32], przesunięcia rozpuszczalnikowe widm  $S_1 \rightarrow S_0$  [33] i strukturę widm absorpcji  $S_1 \leftarrow S_0$  [34].

Szczegółowe badanie własności luminescencyjnych 5,6-DAF przedstawiono w pracy [35]. Po raz pierwszy otrzymano kwazi-liniowe widma fluorescencji i absorpcji  $S_1(n, \pi^*) \leftrightarrow S_0$  oraz  $S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  izolowanych cząsteczek 5,6-DAF w matrycach Szpolskiego, w 77K, a także wyjaśniono, na drodze obliczeń teoretycznych, przyczynę niezwyklego przesunięcia ku fioletowi widm  $S_1 \leftarrow S_0$  monokrystalicznych próbek 5,6-DAF w sto-



sunku do widm izolowanych cząsteczek.

W roku 1977 ukazała się praca Shimakury i wsp. [36], w której autorzy próbują wyjaśnić anomalną wartość stałej szybkości przejścia międzysystemowego w benzo[c]cynolinie, sygnalizowaną w pracy [30].

Interesujące - choć wyraźnie inne - własności widmowe przejawia benzo[f]chinoksalina (1,4-dwuazafenantren). W latach 1963-72 kilku autorów [37-40] badało widma fluorescencji i fosforescencji etanolowych roztworów tego związku w przedziale temperatur 77-100K. Na podstawie badań polaryzacji widma absorpcji ustalono w przybliżeniu energię najniższego stanu  $^1(n, \pi^*)$ , a przebieg krzywej polaryzacji emisji  $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$  sugerował udział drgań niepłaskich w przejściach wibronowych widma fosforescencji. Na skutek pasmowego charakteru widma w szklistym ośrodku autorzy [38] nie mogli wykazać bezpośrednio obecności tych drgań. Dopiero w roku 1974 Brenner i Ruziewicz [41] zbadali strukturę widm luminescencji i absorpcji 1,4-dwuazafenentrenu (1,4-DAF) w warunkach występowania efektu Szpolskiego. Kwaziliniowa struktura widm fosforescencji umożliwiła wyodrębnienie niepełnosymetrycznych drgań CH aktywnych w przejściu  $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$ . Obecność tych drgań potwierdziła przewidywany mechanizm sprzężenia wibranowo-spinowo-orbitalnego w cząsteczce.

Charakterystyczne poszerzenie linii wibronowych w krótkofalowym zakresie widma absorpcyjnego  $S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  wskazuje na niewielki odstęp energetyczny pomiędzy wzbudzonymi stanami elektronowymi  $^1(\pi, \pi^*)$  i  $^1(n, \pi^*)$  w badanej cząsteczce, co potwierdza

spostrzeżenia zawarte w pracach [37, 38].

W pracy [40] przeprowadzono metodami kwantowo-chemicznymi obliczenia wartości energii niższych wzbudzonych stanów typu  $\pi, \pi^*$  i  $n, \pi^*$  dla wszystkich izomerycznych dwuazafenantrenów zawierających dwa atomy N w zewnętrznym pierścieniu. Zbadano pasmowe widma luminescencji, absorpcji i widma wzbudzenia tych związków. Według autorów zmiany w własnościach luminescencyjnych spowodowane są różnymi odległościami pomiędzy atomami azotu w pierścieniu, co z kolei prowadzi do różnic we względnym rozkładzie stanów elektronowych typu  $\pi, \pi^*$  i  $n, \pi^*$  w badanych połączeniach.

Bardzo szerokie i szczegółowe badania własności widmowych wszystkich izomerycznych fenentrolin przeprowadzili w latach 1960-74 Perkampus i wsp. [42-44] oraz Dörr i Gropper [37]. Autorzy cytowanych prac zbadali widma absorpcji i luminescencji, a także polaryzację przejścia  $T_1 \rightarrow S_0$ , zmierzili wartości  $\tau_{ph}$  tych związków w szklkach, w niskich temperaturach. Jednakże słabo tylko zaznaczona struktura oscylacyjna otrzymanych widm nie pozwoliła na pełną interpretację otrzymanych wyników.

Krótką analizę własności luminescencyjnych kilku fenantrolin przedstawiono w pracy [45].

Widma absorpcyjne fenantrolin w środowiskach wodnych o różnych wartościach pH zbadano w pracach [14, 46, 47].

Parametry rozszczepienia w polu zerowym najniższego stanu trypletowego kilku dwuazafenantrenów, a także wartości  $\tau_{ph}$  tych związków w glikolu propylenowym, w niskich temperaturach, wyznaczone w pracach [48, 49].

Kwaziliniowe widma luminescencji i absorpcji roztworów pięciu izomerycznych fenantrolin w matrycach Szpolskiego przedstawiono po raz pierwszy w pracy [35]. Stwierdzono, iż mimo znacznych podobieństw, otrzymane widma różnią się od siebie w sposób umożliwiający identyfikację określonego izomeru. Pośród częstości aktywnych w przejściu  $T_1 \rightarrow S_0$  stwierdzono obecność drgania niepłaskiego. Nałożeniem tego drgania oraz jego kombinacji z drganiami pełnosymetrycznymi na przejście 0-0 wytłumaczono obserwowane w pracach [37,43] przebiegi krzywych polaryzacji fosforescencji fenantrolin. Kwaziliniowe widma luminescencji i absorpcji fenantrolin dostarczyły dowodów, że istnieją silne sprzężenia wibronowe pomiędzy wzbudzonymi stanami singletowymi jednakowego i różnego pochodzenia orbitalnego w tych cząsteczkach.

Bardzo niewiele jest dotąd informacji o widmach i stanach elektronowych benzo[h]naftyrydyn. Omówiono je w rozdziale IV.

### § 3. Dwuazapochodne czteropierscieniowych węglowodorów aromatycznych

Spośród dwuazyn o liniowym układzie pierścieni, pochodnych naftacenu (tetracenu), opisano jedynie własności widmowe benzo[b]fenazyny (5,12-dwuazanaftacenu). W latach 1967-71 Kummer i wsp. [10,50] opublikowali widma absorpcji i fluorescencji etanolowego roztworu tego związku w temperaturze 100 i 300K. Obliczyli oni rozkład gęstości elektronów  $\pi$ , rzędy wiązań, wartości energii oraz symetrię wzbudzonych stanów singletowych typu  $\pi, \pi^*$ .

Stosunkowo niewiele jest informacji dotyczących dwuazyn o angularnym układzie pierścieni. Ludwig i Herforth [51] twierdzą, jakoby obserwowali wizualnie fluorescencję benzo[a]fenazyny, co jednak nie wydaje się prawdopodobne. Widmo absorpcyjne etanolowego roztworu tego związku w temperaturze pokojowej opisano w pracy [52] .

Brenner i Ruziewicz [53] zinterpretowali wysokorozdzielone widma luminescencji i absorpcji benzo[a]fenazyny w matrycach Szpolskiego w niskich temperaturach (77 i 13K). Stwierdzili obecność niepłaskich drgań szkieletowych zarówno w widmie przejścia  $T_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$  jak i  $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$  w tej cząsteczce. Zaburzenia struktury wibronowej widma absorpcji wyjaśnili autorzy silnym oddziaływaniem pomiędzy stanem  $S_1(\pi\pi^*)$  a blisko leżącymi stanami  $S_2(n,\pi^*)$  i  $S_3(\pi\pi^*)$  w tej cząsteczce.

Wild i wsp. [54] stwierdzili, że część fluorescencji benzo[a]fenazyny opisanej w [53] przedstawia gorącą fluorescencję tego związku.

Wiele uwagi poświęcono własnościom widmowym innej p-dwuzynie zwanej dwubenzo[f,h]chinoksaliną lub 1,4-dwuazatrójfenylenem (1,4-DAT). Badger i Walker [25] podają widmo absorpcyjne ciekłego roztworu tego związku w etanolu i w cykloheksanie, zaś Dörr i Gropper [55] - w zamrożonym do 90K etanolu. Dörr i Gropper obserwowali także słabą fluorescencję tego związku oraz bardzo silną, pasmową fosforescencję. Przeprowadzone przez nich badania polaryzacji fosforescencji wykazały obecność sprzężenia przejścia elektronowego z drganiami niepełnosymetrycznymi, jednakże pasmowy charakter badanego widma nie pozwolił na dokładne określenie występujących w nim drgań.

Dopiero w latach 1966-74 Ruziewicz i wsp. [56-58] zbadali wysokorozdzielone widma luminescencji tego związku. Na podstawie analiz wibracyjnych otrzymanych widm autorzy cytowanych prac wyjaśnili własności luminescencyjne 1,4-DAT silnymi oddziaływaniami pomiędzy wzbudzonymi stanami  $^1(\pi, \pi^*)$  i  $^1(n, \pi^*)$  w cząsteczce oraz zaburzającym wpływem niepłaskiego drgania CH o częstości  $860\text{ cm}^{-1}$ . Wyniki te zostały niezależnie potwierdzone przez Lima i wsp. [59].

W roku 1975 Bulska i wsp. [60, 61] badali własności widmowe 1,4-dwuazatrójfenylenu w środowiskach o różnym pH. Opisano po raz pierwszy widmo absorpcji tryplet-tryplet tego związku. Przeprowadzone badania widmowe wykazały, iż geometria cząsteczki 1,4-DAT w stanie  $S_1$  jest nieco inna niż w stanie podstawowym, co zgadza się z wynikami prac [56-59]. Również w pracach [48, 62] zwrócono uwagę na nietypowe zachowanie się związków N-heterocyklicznych, zawierających pierścień pirazynowy, m. in. 1,4-DAT.

Baltrop i MacPhee [63] zsyntezowali kilka pochodnych 7,8-benzo-chinoliny i opisali widma absorpcyjne w zakresie nadfioletu etanolowych roztworów tych związków, m. in. 5,9-dwuazatrójfenylenu (5,6-benzo-1,7-fenantrolina), 5,12-dwuazatrójfenylenu (5,6-benzo-4,7-fenantrolina) i 4,10-dwuazachryzenu (chino 8, 7'-7,8 chinolina).

Wpływ podstawników metylowych na strukturę widm absorpcyjnych w podczerwieni i nadfiolecie dwuazapochodnych chryzenu zbadano w pracy [64]. Obiektem badań były m. in. cząsteczki 1,7- i 4,10-dwuazachryzenu (-DACH). Określono położenie pasm  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\beta$  w tych połączeniach, a także zidentyfikowano niepłaskie

deformacyjne drgania atomów H grup CH znajdujących się w pierścieniach karbocyklicznych i w pierścieniach zawierających heteroatom.

Szczegółowe omówienie prac dotyczących własności widmowych 5,12-DAT i 4,10-DACH przedstawiono w rozdziałach V.1 i VI.1.

Corbett i wsp. [31] zbadali widma absorpcji w zakresie UV ciekłych n-heksanowych roztworów kilku pochodnych cynnoliny, m. in. dwubenzo [c,h] cynnoliny (5,6-dwuazachryzen) i dwubenzo [c,f] cynnoliny (nafto [2,1-c] cynnolina, pochodna 3,4-benzofenantrenu). Pierwszym wzbudzonym stanem singletowym w tych cząsteczkach jest stan  $^1(n, \pi^*)$  o energii około  $25000\text{cm}^{-1}$  w wypadku 5,6-DACH i około  $23500\text{cm}^{-1}$  w wypadku dwubenzo [c,f]-cynnoliny.

W pracy [65] porównano widmo absorpcyjne etanolowego roztworu dwubenzo [c,f] cynnoliny z widmem 3,4-benzofenantrenu otrzymanego w tych samych warunkach. Stwierdzono batochromowe przesunięcia pasm  $\alpha$  i  $\rho$  oraz hipsochromowe - pasma  $\beta$  w widmie dwubenzo [c,f] cynnoliny w stosunku do widma węglowodoru macierzystego.



## ROZDZIAŁ II. Cel i zakres pracy

Z przeglądu prac przedstawionych w rozdziale I, dotyczących dwuazapochodnych fenantrenu wynika, iż bardzo szczegółowo zbadano widma absorpcji i luminescencji fenantrolin, wiele uwagi poświęcono izomerom zawierającym dwa heteroatomy w jednym pierścieniu. Natomiast nie badano dotąd w ogóle własności luminescencyjnych benzo[h]naftyrydyn, ani struktury wibronowej ich widm elektronowych. W celu uzupełnienia wiadomości o luminescencji i strukturze widm tej grupy dwuazafenantrenów do badań wybrano kilka takich połączeń: 1,5-benzo[h]naftyrydynę (1,5-BN)<sup>\*)</sup>, 1,6-benzo[h]naftyrydynę (1,6-BN) oraz 4,6-benzo[h]naftyrydynę (4,6-BN).

 Wśród czteropierścieniowych dwuazyn szczegółowo zbadano strukturę widm elektronowych i własności luminescencyjne dwóch połączeń: benzo[a]fenazyny i dwubenzo[f,h]chinoksali-ny (1,4-dwuazatrójfenylen). Struktura widm tych dwuazyn wykazuje osobliwości związane najprawdopodobniej z układem dwóch atomów N w jednym pierścieniu, w pozycji para. Jednakże dla sprawdzenia tego wydawało się potrzebne i ciekawe zbadanie własności widmowych dwuazyn nie zawierających pierścienia pirazynowego. Do badań wybrano więc 5,12-dwuazatrójfenylen (5,12-DAT)<sup>\*)</sup>, zwany czasem benzo-4,7-fenantroliną i 4,10-dwuazachryzen (4,10-DACH)<sup>\*)</sup>.

---

<sup>\*)</sup> Numeracja atomów węgla w szkielecie fenantrenu, trójfenyleny i chryzenu zgodna z stosowaną w "Chemical Abstracts".

Głównym celem pracy było:

- 1<sup>o</sup> otrzymanie i zinterpretowanie wysokorozdzielonych widm elektronowych wybranych związków;
- 2<sup>o</sup> określenie typów niższych wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych w tych połączeniach;
- 3<sup>o</sup> porównanie własności luminescencyjnych badanych związków z własnościami izomerycznych dwuazyn o innym rozmieszczeniu atomów azotu w pierścieniach.



### ROZDZIAŁ III. Część doświadczalna

Do badań użyto 4,10-DACH, 5,12-DAT (rys. 1) oczyszczonych przez dwukrotną sublimację próżniową<sup>\*)</sup> 1,5-, 1,6- i 4,6-BN<sup>\*)</sup> (rys. 1), zsyntezowane przez Młochowskiego i wsp. [66] oczyszczone również przez sublimację. Czystość benzo[h]naftyrydyn sprawdzono metodą chromatograficzną.

Rozpuszczalniki węglowodorowe o czystości innej, niż określone jako "do spektroskopii UV (IR)", oczyszczono chromatograficznie na kolumnach wypełnionych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ , a następnie suszono metalicznym sodem. Rozpuszczalniki alkoholowe oczyszczono metodą destylacji w sposób zbliżony do opisanego w pracy [67] i sprawdzono ich czystość metodą chromatograficzną, a także przez badanie widm absorpcyjnych w nadfiolecie. Wartości progów absorpcji UV zgodne były z wartościami podanymi w [67]. n-Butanol (Merck, Uvasol) nie wymagał dodatkowego oczyszczania.

Rozcieńczone roztwory badanych związków ( $c=10^{-3}$ - $10^{-5}\text{M}$ ) umieszczano w cienkich (1-2,5mm) kuwetach kwarcowych i szybko zamrażano przez zanurzenie w ciekłym azocie (77K) wypełniającym kwarcowe naczynie Dewara.

Luminescencję zamrożonych próbek wzbudzano łukową lampą rtęciową HBO 500W, z której promieniowania wybierano bądź

---

\*) Autorka pragnie wyrazić podziękowanie Doc. dr A. Grabowskiej i Dr H. Bulskiej za użyczenie do badań próbek oczyszczonego 5,12-DAT i 4,10-DACH oraz Dr W. Śliwie i Doc. dr J. Młochowskiemu za ofiarowanie próbek zsyntezowanych przez nich benzo[h]naftyrydyn.

za pomocą filtru szklanego, bądź monochromatora, długość fali światła wzbudzającego ( $\lambda = 313\text{nm}$ ).

Do badań niskotemperaturowych widm absorpcyjnych w nadfiolecie stosowano jako źródło promieniowania prześwietlającego lampy ksenowe XBO 150W i XBO 1000W. Widma luminescencji i absorpcji rejestrowano fotograficznie. W tabeli I zestawiono stosowane w badaniach spektrografy i rodzaj widm elektronowych badanych związków fotografowanych przy ich użyciu. Zaznaczono również rodzaj płyt fotograficznych użytych do rejestracji widm.

W tabeli II łatwo można odszukać, w jakich zamrożonych rozpuszczalnikach przeprowadzono badania widm luminescencji i absorpcji, a także w jakich środowiskach wyznaczano wartości czasów życia fosforescencji badanych związków.

Widma absorpcyjne w zakresie UV ciekłych roztworów benzo-naftyrydyn w n-heksanie i w n-butanolu-1 zostały zarejestrowane za pomocą spektrofotometru Unicam SP1800 w Laboratorium Chemicznej Analizy Instrumentalnej Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej.

Widma podczerwone badanych związków w pastylkach KBr w przedziale  $4000-400\text{cm}^{-1}$  (w wypadku 5,12-DAT:  $4000-200\text{cm}^{-1}$ ) zostały zarejestrowane przy użyciu spektrofotometru Perkin-Elmer, model 621, w wymienionym wyżej Laboratorium. W wypadku 5,12-DAT zbadano dodatkowo, szczególnie dokładnie, obszar około  $800\text{cm}^{-1}$ , stosując jako wzorca częstości mezytylen i inden.

Widma ramanowskie polikrystalicznych próbek 4,10-DACH

i 5,12-DAT zarejestrowano przy użyciu spektrofotometru JEOL JRS-S1 przy zwykle stosowanej geometrii rozpraszania, tzn. kąt pomiędzy wiązką wzbudzającą i rozproszoną wynosił  $90^{\circ}$ . Do wzbudzania widma stosowano linie 5145 i 4880Å lasera argonowego o mocy 400mW. Określono stopień depolaryzacji pasm ramanowskich w widnie nasyconego roztworu 4,10-DACH w benzenie ( $0 \leq \xi \leq 0,75$ ), w temperaturze pokojowej.

Zbadano wpływ zewnętrznego ciężkiego atomu na strukturę kwaziliniowych widm fosforescencji 5,12-DAT i 1,5-BN. W wypadku 5,12-DAT jako matryce stosowano n-pentan i n-heksan z dodatkiem bromopentanu oraz  $\text{CCl}_4$ . Natomiast w wypadku 1,5-BN użyto tylko  $\text{CCl}_4$ . Stężenie badanych substancji w matrycy n-alkanowej wynosiło  $10^{-4}\text{M}$ , a rozpuszczalnik zawierający ciężki atom dodawano w ilości takiej, by jego stężenie wynosiło od  $10^{-1}$  do  $10^{-4}\text{M}$ . W przypadku roztworów w  $\text{CCl}_4$  stężenie badanych substancji wynosiło  $10^{-4}\text{M}$ .

Widma fosforescencji roztworów zawierających rozpuszczalnik z ciężkim atomem rejestrowano metodą fotograficzną, a w przypadku 5,12-DAT rejestrowano też przy użyciu spektrofluorymetru z fotopowielaczem pracującym w układzie licznika fotonów.

W celu porównania struktury wibronowej widm fosforescencji 5,12-DAT w n-heksanie i w  $\text{CCl}_4$  określono natężenia poszczególnych pasm wibronowych w tych widmach według zależności

$$I_1 = \frac{J_1(\nu)}{J(\bar{\nu}_{00})}$$

gdzie:  $J_i(\nu)$  - natężenie i-tego maksimum o częstości  $\nu$ ,  
 $J(\tilde{\nu}_{00})$  - natężenie linii przejścia czysto elektronowego.

Krzywe gaśnięcia fosforescencji rejestrowano przy użyciu układu pomiarowego własnej konstrukcji, którego schemat blokowy przedstawiono na rys. 2. W trakcie konstrukcji układu korzystano z zaleceń zawartych w pracach [68-70]. Roztwór badanej substancji umieszczono w cylindrycznej kuwecie kwarcowej (9), którą zanurzono w ciekłym azocie wypełniającym naczynie Dewara (8), wykonane ze szkła kwarcowego. Fosforescencję wzbudzano przy pomocy promieniowania wysokociśnieniowej lampy rtęciowej (1), wyposażonej w filtr szklany (5) wyosabiający pasmo wzbudzające fosforescencję (we wszystkich wypadkach  $\lambda = 313\text{nm}$ ). Po ustaleniu się stanu stacjonarnego zamknięcie migawki (4) powodowało przerwanie wzbudzania i następował proces gaśnięcia fosforescencji. Światło fosforescencji kierowano na fotopowielacz (11). Bezpośrednio przed fotopowielaczem znajdował się układ filtrów szklanych (10), przepuszczających jedynie promieniowanie fosforescencji. Strumień fotonów wyzwał w fotopowielaczu przepływ prądu liniowo zależnego, w pewnym zakresie, od amplitudy padającego światła. Prąd ten podawano na urządzenie rejestrujące (13), które stanowił oscylograf pętlicowy N-115 prod. ZSRR. Przepływający prąd rejestrowano łącząc szeregowo pętlę z oporem anodowym fotopowielacza. Wychylenia pętlicy były proporcjonalne do natężenia fosforescencji emitowanej przez badany roztwór. Oscylograf rejestrował automatycznie krzywe

gaśnięcia na papierze światłoczułym, samowywołującym, firmy Kodak lub Agfa-Gevaert. Bezpośrednio na zapisywaną krzywą nakładano podstawę czasu, rejestrując drgania drugiej pętlicy. Jako znacznik czasu stosowano impulsy z generatora funkcyjnego GF-65 (14) lub generatora kwarcowego PDM-2 (15) prod. krajowej. Inne szczegóły konstrukcyjne układu pomiarowego opisano w [71].

Poprawność działania opisanego układu pomiarowego sprawdzono przez porównanie wyznaczonych za jego pomocą wartości czasów życia fosforescencji  $\tau_{ph}$  wybranych związków z wartościami podanymi przez innych autorów. Wyniki przedstawiono w tabeli III. Przytoczone wartości są dobrze ze sobą zgodne.

Badano zmiany  $\tau_{ph}$  w zależności od stosowanej matrycy przy ustalonym stężeniu badanej substancji oraz zależność  $\tau_{ph}$  od stężenia w wybranej matrycy węglowodorowej.

Roztwory alkoholowe przed pomiarem odgazowywano metodą wielokrotnego odpompowywania podczas ich ogrzewania od temperatury 77K do temperatury pokojowej.

Wartości  $\tau_{ph}$  obliczano numerycznie<sup>\*)</sup> stosując metodę aproksymacji opisaną w "Dodatku". W wypadku procesów gaśnięcia odbiegających od prawa wykładniczego wartości  $\tau_{ph}$  obliczano z liniowej części przebiegu przedstawionego w układzie półlogarytmicznym  $\lg I_{ph} = f(t)$ .

Średnie odchylenia kwadratowe w serii pomiarów nie przekraczało  $\pm 0.05s$ .

---

\*) Autorka pragnie podziękować Dr S. Lewanowiczowi za przygotowanie programu i przeprowadzenie obliczeń numerycznych.

#### ROZDZIAŁ IV. Widma elektronowe i własności luminescencyjne benzo[h]naftyrydyn

##### § 1. Dotychczasowe badania widm i luminescencji

Benzo[h]naftyrydyny stanowią grupę ośmiu izomerycznych dwuazafenantrenów mających po jednym atomie azotu w dwóch sąsiadujących ze sobą pierścieniach (rys. 1).

W literaturze nie ma dotąd żadnych informacji o własnościach luminescencyjnych tej grupy połączeń. Pierwsze obliczenia rozkładu gęstości elektronów  $\pi$  w benzonaftrydynach przeprowadzili Longuet-Higgins i Coulson [2] w roku 1949. Ostatnio ukazała się praca Śliwy [65] dotycząca syntez i własności chemicznych benzo[h]naftyrydyn (BN) w ciekłym cykloheksanie. Stwierdzono, że widma absorpcyjne w nadfiolecie tych dwuazafenantrenów wykazują trzy pasma:  $\alpha$ ,  $\rho$  i  $\beta$  odpowiadające przejściom elektronowym typu  $\pi^* \leftarrow \pi$ , charakterystycznym dla związków aromatycznych, m. in. dla macierzystego fenantrenu. Istniejąca w węglowodorach aromatycznych sekwencja intensywności pasm:  $\alpha < \rho < \beta$  jest zachowana w cząsteczkach BN, lecz natężenie pasma  $\alpha$ , w obrębie którego obserwowano strukturę oscylacyjną, jest znacznie większe, podczas gdy natężenie pasma  $\beta$  nieznacznie maleje.

W celu interpretacji otrzymanych widm obliczono w [65] metodą SCFCI strukturę  $\pi$ -elektronową tych związków. Najlepsze zgodności wartości obliczonych z wyznaczonymi doświadczalnie uzyskano przy zastosowaniu parametrów podanych przez Perkampusa dla innych dwuazafenantrenów-fenantrolin.

## § 2. Badania własne

### 2.1. Widma absorpcyjne benzo[h]naftyrydyn <sup>\*)</sup>

W niniejszej pracy podjęto próbę otrzymania wysokorozdzielonych widm przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  1,5- , 1,6- i 4,6-benzo[h]naftyrydyny (-BN) w matrycach Szpolskiego. Próby te powiodły się w wypadku 1,6- i 4,6- BN, przy czym najlepszym rozpuszczalnikiem okazał się n-heksan. Natomiast w wypadku 1,5-BN nie uzyskano struktury kwaziliniowej widma w żadnym ze stosowanych n-alkanów (patrz tabela II). W n-heksanie, tylko w części długofalowej widma, w zakresie  $28505-29430\text{ cm}^{-1}$ , występuje kilkanaście kwazilinii na bardzo silnym tle. Takie zaburzenia struktury wibronowej widm absorpcyjnych, badanych w warunkach Szpolskiego, obserwowano już <sup>w</sup> innych dwuazynach mających blisko leżące stany singletowe różnego pochodzenia orbitalnego (por. np. [57]).

Krzywe mikrofotometryczne widm przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  1,6- i 4,6-BN w n-heksanie przedstawiono na rys. 3, natomiast na rys. 4 - krzywą mikrofotometryczną widma absorpcji 1,5-BN w n-heksanie i w n-butanolu.

Analizy wibracyjne kwaziliniowych widm absorpcyjnych 1,6- i 4,6-BN w n-heksanie przedstawiono w tabelach IV i V .

---

\*) Dyskusję kwaziliniowych widm absorpcji i luminescencji benzo[h]naftyrydyn przedstawiono na XXV Zjeździe PTF we Wrocławiu (Prace Naukowe Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, Seria: Konferencje, cz. I. Streszczenia komunikatów, 11 (1), 381, 1977).



Numery linii nad każdą z krzywych mikrofotometrycznych (rys.3) są zgodne z numeracją linii przedstawioną w tabeli analizy wi-  
bracyjnej odpowiedniego widma.

Liczby falowe odpowiadające liniom multipletów 0-0 w wid-  
mach przejść  $S_1 \leftarrow S_0$  benzo[h]naftyrydyn zawiera druga kolu-  
mna tabeli VI.

Cechą charakterystyczną widm kwaziliniowych jest rezonan-  
sowa zgodność położenia linii multipletów 0-0 obserwowanych  
w widmach absorpcji i fluorescencji. W wypadku 1,6-BN w wid-  
mie absorpcji zmierzono tylko trzy składowe. Silne tło nie  
pozwoliło na zmierzenie odpowiedników dwóch słabych składo-  
wych występujących w multiplecie 0-0 widma fluorescencji tej  
cząsteczki (tabela VI, kolumna 3).

W wypadku 4,6-BN fluorescencja jest słaba (por. rozdział IV,  
§ 2.2.), linie są poszerzone i stąd zapewne pochodzi różnica  
 $15 \text{ cm}^{-1}$  w wartościach liczb falowych linii 0-0 wyznaczonych  
z widm  $S_1 \leftrightarrow S_0$  (tabela VI, kolumny 2,3).

Kwaziliniowe widma absorpcji 1,6- i 4,6-BN różnią się  
strukturą multipletową, tzn. liczbą linii w obrębie przejścia  
czysto elektronowego i poszczególnych przejść wibronowych.  
Widmo przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  1,6-BN jest znacznie bogatsze w li-  
nie. W zakresie  $29149\text{--}31900 \text{ cm}^{-1}$  zmierzono, oprócz trypletu  
0-0, 23 kwazilinie odpowiadające nałożeniu się na przejście  
czysto elektronowe 9 drgań podstawowych oraz ich kombinacji  
z udziałem drgań najbardziej aktywnych w widmie (tabela V).

Kwaziliniowe widmo przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  4,6-BN obejmuje  
zbliżony zakres spektralny ( $29244\text{--}32000 \text{ cm}^{-1}$ ); jest złożone  
z 16 kwazilinii. Widmo ma charakter singletowy i wyznaczono



w nim 8 częstości drgań cząsteczki w stanie  $S_1$ .

W przejściach  $S_1 \leftarrow S_0$  1,6- i 4,6-BN zidentyfikowano tylko kilka linii odpowiadających kombinacyjnym przejściom wibronowym. Zauważono także, iż kwaziliniowy charakter widm utrzymuje się jedynie w zakresie drgań podstawowych, natomiast już w odległości około  $1400\text{ cm}^{-1}$  od przejścia 0-0 w wypadku 1,6-BN i około  $1700\text{ cm}^{-1}$  od przejścia 0-0 4,6-BN następuje wyraźne poszerzenie linii, tak że struktura widma absorpcji staje się pasmowa (tabela IV i V ; rys. 3).

Nie udało się uzyskać ustrukturuwanego widma przejścia  $S_2 \leftarrow S_0$  żadnej z badanych benzo[h]naftyrydyn (por. rys. 3). Otrzymano natomiast kwaziliniowe widmo przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  1,6-BN w mikrokryształicznej matrycy n-oktanolowej. W przedziale  $28874\text{--}29595\text{ cm}^{-1}$  zmierzono 11 linii, które, jak się wydaje, stanowią multiplet przejścia 0-0. Powyżej  $29595\text{ cm}^{-1}$  widmo jest pasmowe, a szerokość pasm w przybliżeniu odpowiada szerokości multipletu 0-0.

Kwaziliniowy charakter widm absorpcyjnych związków N-heterocyklicznych w matrycach mikrokryształicznych utworzonych przez wyższe alkohole obserwowano także w [35]. Na kwaziliniową strukturę widm niektórych węglowodorów aromatycznych w matrycach utworzonych przez wyższe alkohole alifatyczne zwrócono uwagę już we wczesnych pracach Szpolskiego [72], lecz matryce takich w późniejszych badaniach na ogół nie stosowano.

W zamrożonym do 77K n-butanolu widma wszystkich BN mają charakter pasmowy. Nieznaczne tylko przesunięcie pasma 0-0 przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  widm zestalonych roztworów 1,6- i 4,6-BN w szklkach alkoholowych w stosunku do linii 0-0 roztworów

w n-heksanie (tabela VI) wskazuje, iż pierwszy wzbudzony stan singletowy cząsteczek tych benzonaftyrydyn jest stanem typu  $^1(\pi, \pi^*)$ .

Wierzchołek pierwszego pasma absorpcyjnego odpowiadającego początkowi przejścia  $S(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  widma 1,5-BN w n-butanolu przypada przy  $29100 \text{ cm}^{-1}$  (rys. 4) co dość dobrze zgadza się z położeniem pasma  $\alpha$  widma absorpcyjnego ciekłego roztworu 1,5-BN w cykloheksanie, podanego w [65].

Wydaje się najbardziej prawdopodobne, że długofalowe linie (poniżej  $29000 \text{ cm}^{-1}$ ), od których rozpoczyna się widmo absorpcji tego izomeru w zamrożonym n-heksanie, pochodzą od przejścia do stanu  $S_1(n, \pi^*)$ , silnie zaburzonego przez pobliski stan  $S_2(\pi, \pi^*)$  (por. § 2.3). W środowisku polarnym energia stanu  $n, \pi^*$  podwyższa się i pierwsze obserwowane pasmo ( $29100 \text{ cm}^{-1}$ ) jest pasmem przejścia  $S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ .

W szerokopasmowych widmach ciekłych roztworów słabe przejście  $S_1(n, \pi^*) \leftarrow S_0$  pozostaje, jak należy sądzić, ukryte pod pasmami przejścia  $S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ , nawet gdy stosuje się rozpuszczalnik niepolarny (rys. 5).

W widmach absorpcyjnych 1,6- i 4,6-BN nie zaobserwowano przejść do stanów  $^1(n, \pi^*)$ .

W widmach butanolowych roztworów 1,6- i 4,6-BN maksima pasm odpowiadających przejściom do drugiego wzbudzonego stanu singletowego typu  $\pi, \pi^*$  przypadają odpowiednio około  $32700$  i  $32000 \text{ cm}^{-1}$ . W widmie 1,5-BN zarysowują się pasma przejść  $S_3(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  ( $32250 \text{ cm}^{-1}$ ) i  $S_4(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  ( $37850 \text{ cm}^{-1}$ ); to ostatnie pasmo odpowiada dobrze położeniu maksimum pasma p

w widmie ciekłego roztworu 1,5-BN w cykloheksanie [65] \*).

W strukturze oscylacyjnej widm absorpcyjnych zamrożonych butanolowych roztworów benzo[h]naftyrydyn można wyróżnić tylko dwa interwały: około  $610 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  i około  $1380 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . Odpowiadają one silnym częstościom zidentyfikowanym w widmach absorpcyjnych benzo[h]naftyrydyn w matrycach Szpolskiego (tabela VII).

Na podstawie analiz wibracyjnych kwaziliniowych widm absorpcji  $S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  1,6- i 4,6-BN w matrycy n-heksanowej wyznaczono częstości drgań podstawowych tych cząsteczek w stanie  $S_1$  (tabela VII). Wszystkie wyznaczone wartości mają swe odpowiedniki w widmie absorpcyjnym fenantrenu [73] (tabela VII, ostatnia kolumna); niektóre z tych częstości znaleziono również w kwaziliniowych widmach absorpcji fenantrolin [35]. Oczywiście umieszczenie atomów N w różnych pozycjach w szkieletcie fenantrenowym powoduje pewne jego deformacje, co prowadzi do zmiany częstości drgań podstawowych obserwowanych w widmach badanych cząsteczek. Dlatego też prawdopodobnie drganie o częstości  $420 \text{ cm}^{-1}$  zidentyfikowane w widmie 4,6-BN odpowiada drganiu  $400 \text{ cm}^{-1}$  w widmie absorpcyjnym 1,6-BN a drganie  $667 \text{ cm}^{-1}$  - drganiu  $659 \text{ cm}^{-1}$  aktywnemu w widmie 1,6-BN.

---

\*) Pasmo  $S_3(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  jest zaznaczone na rys. 4.

Natomiast pozostałe wymienione pasma dają się zaobserwować bezpośrednio na kliszach fotograficznych, jednakże z powodu niskiego kontrastu zdjęć w krótkofalowym zakresie widma nie udało się uzyskać dostatecznie wyraźnych krzywych mikrofotometrycznych.

Podobnie można przyjąć, że drgania  $1366$  i  $1386\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1433$  i  $1413\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają sobie wzajemnie.

Takie przyporządkowanie prowadzi do wniosku, że w widmach przejść elektronowych  $S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  1,6- i 4,6 BN przejawiają się, z dokładnością  $\pm 15\text{ cm}^{-1}$ , te same drgania podstawowe.

Benzo[h]naftyrydyny należą do punktowej grupy symetrii  $C_s$ . Przedstawione badania wskazują, że najniższy wzbudzony stan singletowy w cząsteczce 1,5-BN jest stanem typu  $n, \pi^*$ -ma więc symetrię  $A''$ , zaś stany  $S_2$  i  $S_3$  - typu  $\pi, \pi^*$  - mają symetrię  $A'$ . Natomiast w cząsteczkach 1,6-BN i 4,6-BN stan  $S_1$  i drugi obserwowany stan singletowy są stanami typu  $\pi, \pi^*$  o symetrii  $A'$ . W przejściu elektronowym  $A' \leftarrow A'$  dozwolone formalnie ze względów symetrii są drgania  $a'$  i  $a''$ , przy czym przejścia wibronowe z udziałem drgań  $a''$  muszą być spolaryzowane prostopadle do płaszczyzny cząsteczki. Na podstawie [73] drganiom zidentyfikowanym w przejściach elektronowych  $S_1(A') \leftarrow S_0(A')$  1,6- i 4,6-BN można przypisać jednoznacznie symetrię  $a'$ . Tak więc w przejściach tych aktywne są wyłącznie drgania pełnosymetryczne, spolaryzowane w płaszczyźnie cząsteczki.

## 2.2. Widma fluorescencji benzo[h]naftyrydyn

Stwierdzono, że w szklwie polarnym wszystkie zbadane benzo[h]naftyrydyny fluoryzują, w zakresie bliskiego nadfioletu. Natomiast w zamrożonych n-alkanach 1,5-BN nie wykazuje mierzałnej fluorescencji, zaś emisją  $S_1 \rightarrow S_0$  1,6-BN i 4,6-BN ma w tych warunkach małe natężenie.

Kwaziliniowe widma fluorescencji  $S_1(\pi, \pi^*) \longrightarrow S_0$  o najlepiej rozdzielonej strukturze wibronowej uzyskano w n-heksanie, w 77K. Jednak nawet w najlepszej matrycy linie wibronowe są nieco poszerzone w stosunku do linii obserwowanych np. w widmie fluorescencji fenantrenu w n-heksanie.

Krzywe mikrofotometryczne widm fluorescencji benzo[h]-naftyrydyn w szklawie hydroksylowym przedstawiono na rys. 6, zaś na rys. 7 - krzywe mikrofotometryczne kwaziliniowych widm fluorescencji 1,6- i 4,6-BN w n-heksanie.

Liczby falowe odpowiadające składowym multipletów 0-0 przejścia  $S_1 \longrightarrow S_0$  w matrycy n-heksanowej i n-butanolowej podano w tabeli VI. Przeprowadzono analizy vibracyjne otrzymanych widm fluorescencji (tabele VIII-X).

Widma emisji  $S_1 \longrightarrow S_0$  obejmują zbliżone zakresy spektralne (widmo 1,6-BN rozciąga się w przedziale  $29239-26200 \text{ cm}^{-1}$ , zaś widmo 4,6-BN - w przedziale  $29229-27650 \text{ cm}^{-1}$ ), lecz różnią się istotnie liczbą linii przejść wibronowych zidentyfikowanych w tych widmach oraz względną aktywnością drgań podstawowych. W zbadanych kwaziliniowych widmach fluorescencji nie obserwuje się prawie żadnych linii wibronowych odpowiadających nałożeniu się kombinacji drgań podstawowych na przejście 0-0. Dotyczy to zwłaszcza widma fluorescencji 4,6-BN.

W widmach emisji  $S_1 \longrightarrow S_0$  1,6-BN zidentyfikowano 12 podstawowych drgań cząsteczki w niewzbudzonym stanie elektronowym. Wyznaczone częstości zestawiono w tabeli XI i porównano je z wartościami częstości wyznaczonymi z widm podczerwonych. Wszystkie znalezione drgania mają odpowiedniki w widmie

oscylacyjnym fenantrenu [75]. Drgania najbardziej aktywne w widmie fluorescencji 1,6-BN mają częstotliwości: 614, 705 i  $1602\text{ cm}^{-1}$  (tabela VIII).

W widmie fluorescencji 4,6-BN zidentyfikowano 10 częstotliwości drgań podstawowych (tabela IX). Wartości tych drgań są bardzo zbliżone do wartości obserwowanych w widmie fluorescencji 1,6-BN. Jednak w przejściu  $S_1 \rightarrow S_0$  nie znaleziono odpowiednika silnego drgania  $614\text{ cm}^{-1}$  oraz drgania  $1324\text{ cm}^{-1}$  o średnim natężeniu, aktywnego w widmie 1,6-BN.

Na podstawie [75] wszystkim wyznaczonym częstotliwościom drgań cząsteczek w stanie podstawowym przypisano symetrię  $a'$ .

Wszystkie zbadane benzo[h]naftyrydyny fluoryzują w zamrożonym szklawie butanolowym, przy czym fluorescencja 1,5-BN ma największe natężenie. Widma w tym środowisku są złożone z kilku pasm (rys. 6). Pierwsze silne pasmo przypisano przejściu 0-0. Liczby falowe odpowiadające maksimum pasm 0-0 w zamrożonym n-butanolu przedstawiono w tabeli VI.

Przejście czysto elektronowe obserwowane w widmach fluorescencji benzo[h]naftyrydyn w szklawie butanolowym jest przesunięte długofalowo, zgodnie z prawem Stokesa, o około  $250 \pm 100\text{ cm}^{-1}$  w stosunku do przejścia 0-0 widm absorpcyjnych tych samych szklawych roztworów (tabela VI).

W pasmowych widmach emisji  $S_1 \rightarrow S_0$  można wyróżnić dwa interwały odległe od przejścia czysto elektronowego o około  $620 \pm 30\text{ cm}^{-1}$  i około  $1350 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające najpewniej nałożeniu się kilku silnych i bliskich sobie częstotliwości, które obserwowano w kwaziliniowych widmach fluorescencji.



### 2.3. Dyskusja przejść elektronowych pomiędzy stanami singletowymi benzo[h]naftyrydyn

Struktura elektronowa benzo[h]naftyrydyn została obliczona przez Lipińskiego<sup>\*)</sup> metodą PPP z uwzględnieniem oddziaływań konfiguracyjnych. W tabeli XII porównano energie stanów singletowych obliczonych z wyznaczonymi doświadczalnie (por. § 2.1.). W ostatniej kolumnie tabeli XII podano również wyniki obliczeń dla fenantrenu.

Analiza wyników zawartych w tabeli XII prowadzi do następujących wniosków:

- 1<sup>o</sup> Obliczone wartości energii kolejnych stanów singletowych są bardzo dobrze zgodne z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie.
- 2<sup>o</sup> Energie odpowiadających sobie stanów singletowych  $\pi, \pi^*$  wszystkich zbadanych benzo[h]naftyrydyn różnią się pomiędzy sobą nie więcej niż o 0.09eV. Co więcej, energie te bardzo mało różnią się od energii odpowiednich stanów singletowych fenantrenu (por. liczby w wierszach 2 i 4, 5 tabeli XII).
- 3<sup>o</sup> Obliczenia potwierdzają wyciągnięty z doświadczeń wniosek że w cząsteczce 1,5-BN pierwszy wzbudzony stan singletowy jest stanem typu  $n, \pi^*$ , podczas gdy w pozostałych benzo[h]naftyrydynach stan  $S_1$  jest stanem typu  $\pi, \pi^*$ .
- 4<sup>o</sup> Obliczona różnica energii stanów  $S_1(\pi, \pi^*)$  i  $S_2(n, \pi^*)$  w cząsteczkach 1,6- i 4,6-BN wynosi około 0.25eV, tj. około  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Różnica ta zgodna jest jakościowo z zaobserwowanym w tych cząsteczkach rozmyciem struktury wi -

---

<sup>\*)</sup> dane nieopublikowane; obliczenia energii stanów  $n, \pi^*$  przeprowadzono niezależnie, metodą podaną w: K. Inuzuka R.S. Becker, Bull.Chem.Soc.Jap., 45, 1577 (1972)



wibronowej przejść  $S_1 \leftarrow S_0$  około  $1500\text{ cm}^{-1}$  od przejść 0-0. W widmach elektronowych heterocyklicznych związków obserwowano niejednokrotnie podobne rozmycia rozpoczynające się kilkaset  $\text{cm}^{-1}$  poniżej wyższego stanu elektronowego; rozmycia takie występują szczególnie wyraźnie wówczas, gdy dwa stany elektronowe, oddzielone stosunkowo niewielkim odstępem energetycznym, są stanami różnego pochodzenia orbitalnego ( $\pi, \pi^*$  i  $n, \pi^*$ ) [12].

5° Według zarówno obliczeń jak i doświadczenia różnica energii pomiędzy stanami  $S_1(n, \pi^*)$  i  $S_2(\pi, \pi^*)$  w 1,5-BN jest mniejsza niż 0.1eV; według danych doświadczalnych około  $600\text{ cm}^{-1}$ . Tak niewielki odstęp energetyczny pomiędzy stanami różnego pochodzenia orbitalnego musi spowodować silne zaburzenie struktury wibronowej widma absorpcyjnego, związane z bardzo silnym oddziaływaniem wzajemnym obu stanów i niestosownością przybliżenia Borna-Oppenheimera [12]. W podobnych wypadkach można spodziewać się zupełnego rozmycia struktury wibronowej bądź wystąpienia w części widma struktury bardzo skomplikowanej, co zaobserwowano np. w widmie absorpcyjnym 1,4-dwuazatrójfenylenu [57].

6° Niewielka różnica energii pomiędzy wzbudzonymi stanami singletowymi  $S_1$  i  $S_2$  typu  $n, \pi^*$  i  $\pi, \pi^*$  w cząsteczkach benzo[h]naftyrydyn powoduje ich silne sprzężenie wibronowe, zwłaszcza w cząsteczce 1,5-BN, co winno prowadzić do deformacji hiperpowierzchni potencjalnych niższego z tych stanów (pseudo-efekt Jahn-Tellera [74]).

Silne oddziaływanie wibronowe powoduje wzrost stałych szybkości przejść bezpromienistych ze stanu  $S_1$  do niezaburzonego stanu końcowego  $S_0$  na skutek zmniejszenia szerokości bariery potencjalnej [74]. Szybka konwersja wewnętrzna do stanu  $S_0$  i konwersja interkombinacyjna do stanów  $T_1(\pi, \pi^*)$  w cząsteczkach benzo[h]naftyrydyn (por. § 2.4) jest przyczyną słabej fluorescencji 1,6- i 4,6-BN w zamrożonych n-alkanach (por. § 2.2). W przypadku 1,5-BN brak fluorescencji spowodowany jest nie tylko szczególnie małym odstępem energetycznym pomiędzy stanami  $S_1$  i  $S_2$  lecz także tym, że konwersja interkombinacyjna polega tu na przejściu  $S_1(n, \pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi, \pi^*)$ , podczas gdy w pozostałych benzo[h]naftyrydynach polega ona na wolniejszym przejściu  $S_1(\pi, \pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi, \pi^*)$  (por. § 2.4).

Natomiast w środowisku hydroksylowym energie stanów  $n, \pi^*$  przesuwają się ku wyższym wartościom. Sprzężenie wibronowe w systemie stanów singletowych słabnie, szerokość bariery potencjalnej jest znacznie większa skutkiem mniejszej deformacji hiperpowierzchni energii potencjalnej stanu  $S_1$  [74]. Przejścia promieniste  $S_1 \rightarrow S_0$  konkurują wtedy skutecznie z przejściami bezpromienistymi do stanu  $S_0$  i do stanu  $T_1$ , co wyjaśnia pojawienie się silnej fluorescencji 1,5-BN w zamrożonym n-butanolu, a także wzrost natężenia fluorescencji 1,6- i 4,6-BN w tej matrycy.

#### 2.4. Fosforescencja benzo[h]naftyrydyn \*)

Wszystkie zbadane benzo[h]naftyrydyny wykazują w zamrożonych roztworach zielonkawo-niebieską fosforescencję. Widma fosforescencji w matrycach n-heksanowych mają kwaziliniową strukturę multipletową. Czysto elektronowe przejście jest kwartetem w wypadku 1,5-BN i 1,6-BN, a dubletem - w wypadku 4,6-BN, przy czym pierwsza składowa dubletu jest wyraźnie rozmyta. Liczby falowe linii tworzących multiplety 0-0 podano w tabeli VI; składowe o największym natężeniu podkreślono. Jak wynika z tabeli VI, liczba składowych multipletów 0-0 w widmach fosforescencji i fluorescencji nie jest jednakowa, inne są też różnice liczb falowych sąsiednich składowych multipletów. Odmienności takie obserwowane są z reguły. Fluorescencja i fosforescencja następują z różnych stanów elektronowych. Jak pokazano w [75], trudno oczekiwać odpowiedniości pomiędzy energiami różnych przejść elektronowych, ponieważ otoczenie zupełnie inaczej wpływa na centra emitujące ze stanów singletowych i trypletowych, więc niejednorodne rozkłady energii przejść  $S_1 \rightarrow S_0$  i  $T_1 \rightarrow S_0$  są od siebie niezależne.

Przejściu 0-0 w kwaziliniowym widmie fosforescencji fenantrenu w n-heksanie odpowiadają dwie linie o liczbach falowych 21744 i 21792  $\text{cm}^{-1}$  [76]. Tak więc energia najniższego wzbudzonego stanu trypletowego  $T_1$  benzo[h]naftyrydyn

---

\*) Praca zawierająca wyniki badań kwaziliniowych widm fosforescencji benzo[h]naftyrydyn ukaże się w roku 1978 w Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math.Astronom. Phys.

jest wyraźnie przesunięta ku wyższym wartościom w stosunku do energii stanu  $T_1$  węglowodoru macierzystego (w wypadku 1,5-BN przesunięcie wynosi około  $900\text{ cm}^{-1}$ ).

Widma 1,5-BN i 1,6-BN odznaczają się bogatą strukturą oscylacyjną (rys. 8a,b).

Natężenie fosforescencji 4,6-BN jest znacznie mniejsze niż natężenie fosforescencji dwóch pozostałych benzo[h]naftyrydyn; na skutek tego w widmie 4,6-BN zaobserwowano tylko 15 linii w zakresie  $22300 - 18800\text{ cm}^{-1}$  (rys. 8c).

Przeprowadzono analizy vibracyjne otrzymanych widm. Przedstawiono je w tabelach XIII-XV. Natomiast w tabeli XI porównano częstości drgań podstawowych, aktywnych w widmach  $T_1 \rightarrow S_0$  trzech zbadanych benzo[h]naftyrydyn, z odpowiadającymi im częstościami znalezionymi w widmach podczerwonych tych związków. Zgodność w większości wypadków jest bardzo dobra.

W przejściu  $T_1 \rightarrow S_0$  1,5-, 1,6- i 4,6-BN zidentyfikowano odpowiednio 8, 11 i 6 drgań cząsteczek w stanie podstawowym. Drgania najbardziej aktywne w widmach tych cząsteczek mają częstości bardzo zbliżone. Wynoszą one (w zależności od połączenia) 412-421, 829-835, 1393-1396 i 1590-1607  $\text{cm}^{-1}$ , przy czym drgania około  $1400\text{ cm}^{-1}$  nie znaleziono w widmie fosforescencji 4,6-BN. Natomiast w widmie fosforescencji 1,6-BN zidentyfikowano, oprócz częstości wyżej wymienionych, drgania charakterystyczne tylko dla tego połączenia, o częstościach 545 i 739  $\text{cm}^{-1}$ .

Drgania najaktywniejsze w widmach benzo[h]naftyrydyn mają swe odpowiedniki w widmach fosforescencji innych dwu-

azafenantrenów, jak np. 1,4-dwuazafenantren ( $410, 820, 1628 \text{ cm}^{-1}$ ) [41], fenantroliny ( $408, 816, 1619 \text{ cm}^{-1}$ ) [35] czy też dwuazaanalogu naftalenu - 1,6-naftyrydyny ( $839 \text{ cm}^{-1}$ ) [77].

W widmie fosforescencji 1,5-BN obserwuje się progresję drgań najbardziej aktywnych w widmie:  $n \cdot 421 (n=1-5)$ ,  $n \cdot 835 (n=1-6)$ ,  $n \cdot 1396 (n=1-4)$ ,  $n \cdot 1596 (n=1-4)$ , podczas gdy w widmach fosforescencji pozostałych benzonafityrydyn można wyróżnić co najwyżej po jednym nadtonie drgań aktywnych (por. tabela XIV, XV).

Tak więc, pomimo pewnych podobieństw - zbliżony zakres spektralny widm fosforescencji, multipletowy charakter tych widm, podobne wartości częstości drgań aktywnych w przejściu  $T_1 \rightarrow S_0$  - widmo fosforescencji każdej z badanych benzo[h]naftyrydyn wykazuje też pewne indywidualne, charakterystyczne cechy.

Widma fosforescencji benzo[h]naftyrydyn w innych matrycach (por. tabela II) są znacznie gorzej rozdzielone niż w n-heksanie. Benzo[h]naftyrydyny w szklawie butanolowym dają widma fosforescencji złożone z kilku pasm o szerokości około  $100 \text{ cm}^{-1}$ ; liczby falowe odpowiadające maksimum pasm 0-0 podano w tabeli VI.

Porównanie częstości podanych w tabeli XI ze zbliżonymi wartościami częstości drgań podstawowych obserwowanych w widmach fenantrenu [76, 78] oraz fenantrolin należących do punktowej grupy symetrii  $C_s$  [35] pozwala wnosić, że większość drgań przejawiających się w widmach fosforescencji zbadanych benzo[h]naftyrydyn ma najprawdopodobniej symetrię  $a'$ .

Porównanie takie pozostawia wątpliwości co do drgania  $617\text{ cm}^{-1}$  1,5-BN, gdyż drganie  $619\text{ cm}^{-1}$  cząsteczki fenantrenu jest zaliczane do drgań płaskich  $b_2$  [78], podczas gdy w wypadku fenantrolin drganie o zbliżonej częstości zostało sklasyfikowane jako  $a''$  [35]. Jednakże zauważyć można, że drganie o zbliżonej częstości  $606\text{ cm}^{-1}$  znalezione w widmie fosforescencji 1,6-BN jest, w granicach możliwego błędu doświadczalnego, identyczne z drganiem  $614\text{ cm}^{-1}$  obserwowanym w widmie fluorescencji 1,6-BN, co skłania raczej do przypisania mu symetrii  $a'$ . Drganie  $739\text{ cm}^{-1}$  cząsteczki 1,6-BN mogłoby odpowiadać albo jednemu z niepłaskich drgań ( $b_1$ )  $732$  i  $715\text{ cm}^{-1}$  cząsteczki fenantrenu [78] albo drganiu  $a'$  o zbliżonej częstości występującym w widmach fenantrolin [35]. Wydaje się natomiast prawdopodobne, że drganie o częstości około  $830\text{ cm}^{-1}$  występujące w widmach fosforescencji wszystkich zbadanych benzo[h]naftyrydyn (tabela XI) ma symetrię  $a''$ . Należy zwrócić uwagę na fakt, że w żadnym z widm fluorescencji benzo[h]naftyrydyn (tabela XI) nie występuje drganie około  $830\text{ cm}^{-1}$ . W widmie podczerwonym 1,5-naftyrydyny wykazano obecność niepłaskiego drgania C-H o częstości  $822\text{ cm}^{-1}$  [79]. W widmie fosforescencji 1,6-naftyrydyny pojawia się drganie niepłaskie  $a''$  o częstości  $839\text{ cm}^{-1}$  [77]. Częstości te mogłyby odpowiadać niepłaskim drganiom atomów H w tym pierścieniu naftyrydyn, który zawiera trzy sąsiadujące ze sobą grupy CH. Taki pierścień ma też cząsteczka każdej z benzo[h]naftyrydyn zbadanych w niniejszej pracy, wobec czego w widmach ich mogłyby wystąpić te same drgania. Dla potwierdzenia tego przy-

puszczenia potrzebne byłoby zbadanie polaryzacji poszczególnych pasm wibronowych w wysokorozdzielonych widmach fosforescencji benzo[h]naftyrydyn, lub co najmniej zbadanie struktury wibronowej widm fosforescencji tych związków w matrycach zawierających ciężki atom [80, 81].

Obecność zewnętrznego ciężkiego atomu powinna spowodować wzrost względnego natężenia linii 0-0 i drgań pełnosymetrycznych w stosunku do natężenia linii przejść wibronowych z udziałem drgań niepełnosymetrycznych [80, 81].

Jednakże badania wpływu zewnętrznego ciężkiego atomu na strukturę widm fosforescencji benzo[h]naftyrydyn nie dały jednoznacznej odpowiedzi, które z drgań występujących w widmach przejścia  $T_1 \rightarrow S_0$  należy sklasyfikować jako niepełnosymetryczne, gdyż nie udało się uzyskać widm o dostatecznie rozdzielonej strukturze wibronowej. Badania polaryzacyjne, które możnaby wykonać tylko w zamrożonych szklkach, nie rokowały pozytywnych wyników z tego samego powodu.

Zanalizowano krzywe gaśnięcia fosforescencji 1,5-, 1,6- i 4,6-BN w matrycach węglowodorowych i w szklkach butanolem (tabela II). Proces gaśnięcia fosforescencji przebiega zgodnie z prawem wykładniczym. Krzywe gaśnięcia fosforescencji badanych benzo[h]naftyrydyn przedstawione są na rys. 9. Wyznaczone (z dokładnością  $\pm 0.04s$ ) wartości  $\tau_{ph}$  są przedstawione w tabeli XVI. W węglowodorach czasy te wynoszą dla 1,5-BN  $\sim 0.7s$ , dla 1,6-BN  $\sim 0.6s$  i dla 4,6-BN  $\sim 0.5s$ . Natomiast w alkoholu wartości te są znacznie wyższe i wynoszą odpowiednio 1.2, 0.95 i 0.75s.



Badano także zależność  $\tau_{ph}$  od stężenia benzo[h]naftyrydyn w n-heksanie, w przedziale  $10^{-3}$ - $10^{-5}$ M. Stwierdzono, że przy najwyższych stosowanych stężeniach wartość  $\tau_{ph}$  jest nieco mniejsza (do 10%) niż przy stężeniach niskich. Według [82] przyczyną tego zmniejszenia mogłoby być powstawanie, przy wyższych stężeniach, agregatów cząsteczek rozpuszczonej substancji. Zgodnie z dyskusją przeprowadzoną w [58], najmniejszymi błędami systematycznymi winny być obarczone wyniki otrzymane dla niskich stężeń substancji badanej w matrycy i liczby podane w tabeli XVI odpowiadają takim właśnie stężeniom.

Na podstawie przeprowadzonych badań fosforescencji benzo[h]naftyrydyn stwierdzono, co następuje:

- 1<sup>o</sup> Najniższe stany trypletowe ( $T_1$ ) cząsteczek 1,5-BN, 1,6-BN i 4,6-BN są niewątpliwie stanami  $^3(\pi, \pi^*)A$ ; Świadczą o tym zarówno wartości  $\tau_{ph}$  (tabela XVI), jak i tylko niewielkie (0.1eV) podwyższenie energii tych stanów w stosunku do energii  $T_1(\pi, \pi^*)$  fenantrenu badanego w tych samych warunkach [76]. Jeszcze mniejsze są różnice energii pomiędzy energiami stanów  $T_1$  benzo[h]naftyrydyn i stanów  $T_1$  fenantrolin [35].
- 2<sup>o</sup> Znaczne zwiększenie wartości  $\tau_{ph}$  benzo[h]naftyrydyn w szklawie hydroksylowej w porównaniu z  $\tau_{ph}$  wyznaczonym w matrycach węglowodorowych świadczy o tym, że w mechanizmie fosforescencji tych związków zasadniczą rolę odgrywa sprzężenie spinowo-orbitalne pomiędzy stanem  $T_1(\pi, \pi^*)$  a stanami  $n, \pi^*$ . W rozpuszczalniku hydroksylowym sprzę-

zenie to zostaje osłabione, głównie na skutek przesunięcia energii stanów  $n, \pi^*$  ku wyższym wartościom (por. np. [83]).

3<sup>o</sup> Jeśli w widmie fosforescencji występują niepiaskie drgania CH, to w badanych cząsteczkach zachodzi nie tylko bezpośrednie sprzężenie spinowo-orbitalne pomiędzy stanem  $T_1$  i najniższym stanem  $^1(n, \pi^*)A''$ , ale i sprzężenie wibronowo-spinowo-orbitalne drugiego rzędu z udziałem stanów  $^1A''$  albo  $^3A''$ , podobnie jak w innych dwuazynach (np. [59, 83]).

4<sup>o</sup> Fakt, że 1,5-BN wykazuje w matrycach Szpolskiego silną fosforescencję, a nie fluoryzuje (por. § 2.2) potwierdza wysunięte w § 2.1 przypuszczenia, że stan  $S_1$  tej cząsteczki jest stanem  $n, \pi^*$ . Wiadomo, że konwersja interkombinacyjna  $S_1(n, \pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi, \pi^*)$  zachodzi bardzo szybko. Oszacowana na podstawie [84] stała szybkość tego przejścia w 1,5-BN wynosi  $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Natomiast w wypadku 1,6-BN i 4,6-BN przejścia interkombinacyjne następują pomiędzy stanami  $S_1$  i  $T_1$  typu  $\pi, \pi^*$ , a oszacowane w ten sposób stałe szybkości przejść  $S_1(\pi, \pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi, \pi^*)$  wynoszą tylko  $\sim 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Dlatego cząsteczki 1,6-BN i 4,6-BN wykazują obok fosforescencji także fluorescencję.

5<sup>o</sup> Wielkość rozszczepienia S-T dla stanów typu  $n, \pi^*$  zawarta jest pomiędzy 0.25 a 0.5eV [85]. Znając - z doświadczenia i z obliczeń - wartości energii stanów  $^1(n, \pi^*)$  oszacowano położenia stanów trypletowych typu  $n, \pi^*$  zbadanych

połączeniach. W cząsteczce 1,5-BN energia stanu  $^3(n, \pi^*)$  wynosi w przybliżeniu  $3.16 \pm 0.12 \text{ eV}$  ( $E_{T(n, \pi^*)} < E_{S_1}$ ) natomiast w cząsteczkach 1,6- i 4,6-BN energia stanu  $^3(n, \pi^*)$  jest równa lub nieco mniejsza od energii stanu  $S_1$  ( $E_{T(n, \pi^*)} \leq E_{S_1}$ ).

ROZDZIAŁ V. Widma elektronowe i własności luminescencyjne  
5,12-dwuazatrójfenylenu

§ 1. Dotychczasowe badania stanów elektronowych i luminescencji.

W roku 1958 Baltrop i MacPhee [63] opublikowali widmo absorpcyjne ciekłego metanolowego roztworu 5,12-dwuazatrójfenylenu (5,12-DAT-por. wzór na rys. 1) w zakresie nadfioletu.

W latach 1973-75 Bulska i wsp. [60, 61] przeprowadziły szczegółowe badania własności widmowych 5,12-DAT w różnych środowiskach ciekłych. Autorki stwierdziły, że związek ten zarówno fluoryzuje jak i fosforyzuje; luminescencja związana jest z przejściami typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Zauważyły także, iż przejście  $S_1 \leftarrow S_0$ , które w trójfenylenie jest zabronione ze względów symetrii (dla I pasma absorpcyjnego  $\epsilon_{\max}=794$ ), ma w cząsteczce 5,12-DAT (ciekły roztwór etanolowy) duże natężenie ( $\epsilon_{\max}=4370$ ). Wzrost natężenia przejścia do stanu  $S_1(\pi, \pi^*)$  świadczy o tym, że staje się ono dozwolone, co wiąże się z obniżeniem symetrii cząsteczki 5,12-DAT ( $C_{2v}$ ) w stosunku do symetrii cząsteczki trójfenylenu ( $D_{3h}$ ) [61]. Wyznaczone energie przejść do trzech kolejnych wzbudzonych stanów singletowych typu  $\pi, \pi^*$  wynoszą odpowiednio:  $29500 \text{ cm}^{-1} ({}^1A_1 \leftarrow S_0)$ ,  $33000 \text{ cm}^{-1} ({}^1B_1 \leftarrow S_0)$  i  $39400 \text{ cm}^{-1} ({}^1B_1 \leftarrow S_0)$  [61]. Obliczone, również w [61], metodą PPP SCF LCI wartości energii przejść  $S_n \leftarrow S_0$  bardzo dobrze zgadzają się z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie.

Fluorescencja 5,12-DAT w ciekłym etanolu ( $29000\text{--}24000 \text{ cm}^{-1}$ ) ma wydajność kwantową  $0.07 \pm 0.01$  [61].

Nieznaczne tylko obniżenie wydajności tej emisji w porównaniu z wydajnością kwantową fluorescencji trójfenylenu ( $\Phi_{fl} = 0.09$  [86]), objaśniono jakościowo w [61] jednoczesnym wzrostem stałych szybkości przejść promienistych i bezpromienistych w cząsteczce 5,12-DAT w stosunku do wartości tych stałych w macierzystym węglowodorze.

Otrzymano pasmowe widmo fosforescencji w zamrożonym izopropanolu ( $\tilde{\nu}_{00} \approx 23800 \text{ cm}^{-1}$ ) [60]. Czas życia fosforescencji 5,12-DAT wynosi w tych warunkach 6.3s [60,61] i jest wyraźnie niższy niż zmierzony dla trójfenylenu. Obniżenie  $\tau_{ph}$  można przypisać istnieniu sprzężenia spinowo-orbitalnego pomiędzy emitującym stanem  $^3(\pi, \pi^*)$  i stanem  $^1(n, \pi^*)$ .

Zbadano widma absorpcji tryplet-tryplet roztworów 5,12-DAT w mieszaninie wody z etanolem (1:4) w przedziale 400 - 600 nm [60]. Otrzymano jedynie szerokie, pozbawione struktury pasmo z maksimum około 410 nm.

Przejść do stanów  $^1(n, \pi^*)$  i  $^3(n, \pi^*)$  cząsteczki 5,12-DAT nie obserwowano w badanych widmach [60, 61].

## § 2. Badania własne

### 2.1. Widmo absorpcyjne 5,12-dwuazatrójfenylenu

Zbadano strukturę widm absorpcyjnych 5,12-DAT w zamrożonych (77K) n-alkanach (od  $C_5H_{12}$  do  $C_8H_{18}$ ) i w alkoholach tworzących po zamrożeniu bądź szkliwo (n-butanol) bądź matrycę mikrokryształiczną (n-heptanol, n-oktanol).

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że najlepszym rozpuszczalnikiem węglowodorowym dla uzyskania kwazilinowego widma absorpcyjnego 5,12-DAT jest n-heksan.

W matrycy tej linii są stosunkowo najwęższe i najlepiej rozdzielone, co stwarza najlepsze warunki do przeprowadzenia analizy wibracyjnej widma. Struktura przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  5,12-DAT w n-heptanie różni się niewiele od widma roztworu w n-heksanie, jednak niektóre linie są gorzej rozdzielone. Przejście od n-heptanu do n-alkanu o dłuższym łańcuchu - n-oktanu - powoduje wyraźne pogorszenie struktury widma. Również rozmytą strukturę wykazuje widmo w matrycy n-pentanowej.

Zbadano wpływ stężenia roztworu badanej substancji na strukturę widma absorpcyjnego. Stwierdzono, że w miarę obniżania stężenia - w przedziale  $10^{-3} - 10^{-5}$  M - kwazilinie z-wężają się. Widmo o najlepiej rozdzielonej strukturze wibronowej uzyskano przy  $c=10^{-4}$  M.

Widma przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  mają strukturę multipletową w sensie Szpolskiego. W zakresie przejścia czysto elektrowego 5,12-DAT w matrycy n-pentanowej zmierzono tylko jedną linię, rezonansowo zgodną, w granicach dokładności pomiaru, z odpowiednią linią w widmie fluorescencji (por. rozdział V, §2.2); odpowiada jej liczba falowa  $29390 \text{ cm}^{-1}$ . Natomiast w n-heksanie zmierzono w tym zakresie cztery linie ( $29454, 29429, 29399$  i  $29373 \text{ cm}^{-1}$ ), również cztery w n-heptanie ( $29500, 29467, 29427$  i  $29379 \text{ cm}^{-1}$ ) lecz w n-oktanie - tylko dwie linie ( $29380$  i  $29340 \text{ cm}^{-1}$ ) (por. tabela XVII).

Przeprowadzono analizę wibracyjną kwaziliniowego widma absorpcji badanego związku w matrycy n-heksanowej (tabela XVIII). Wyznaczono 13 częstości drgań podstawowych w stanie  $S_1$  (tabela XIX). Drgania najbardziej aktywne mają częstości  $660, 1398$  i  $1429 \text{ cm}^{-1}$ .

Linie wibronowe odpowiadające nałożeniu się na najsilniejszą składową multipletu 0-0 drgań  $1398$  i  $1429\text{ cm}^{-1}$  należą do najsilniejszych w widmie (por. rys. 11).

Wśród linii przejść wibronowych zmierzonych w zakresie  $29373 - 34516\text{ cm}^{-1}$  można wyróżnić następujące grupy:

- 1° linie przejścia 0-0 i linie odpowiadające nałożeniu się na to przejście drgań podstawowych (linie 1-26 w tabeli XVIII);
- 2° obszar kombinacji podwójnych, w którym dominują przejścia wibronowe z udziałem drgań najsilniejszych w widmie o częstościach  $1398$  i  $1429\text{ cm}^{-1}$  oraz nadtony obu tych drgań (linie 27-55 w tabeli XVIII);
- 3° linie przejść wibronowych powstałych z nałożenia się na najsilniejszą, trzecią, składową multipletu 0-0 kombinacji drgań podstawowych z nadtonami drgań  $1398$  i  $1429\text{ cm}^{-1}$  oraz drugie nadtony tych drgań (linie 56 - 59 w tabeli XVIII).

Należy zauważyć, że końcowe linie grupy opisanej w punkcie 2° oraz linie grupy 3° są wyraźnie rozmyte i występują na silnym tle (por. rys. 11); od około  $4500\text{ cm}^{-1}$  od przejścia 0-0 widmo jest pasmowe. Obserwowane około  $32140\text{ cm}^{-1}$  (linia 52 tabeli XVIII) zaburzenie struktury wibronowej widma spowodowane jest zapewne obecnością wyższych wzbudzonych stanów singletowych. Według [61] początek przejścia  $S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  w cząsteczce 5,12-DAT przypada około  $33000\text{ cm}^{-1}$ . Badania polaryzacji widma wzbudzenia fluorescencji 5,12-DAT (w glicerynie, w temperaturze pokojowej)<sup>\*)</sup> wskazują na obecność dru-

---

<sup>\*)</sup> A. Grabowska, dane nieopublikowane



giego przejścia elektronowego o energii około  $32050\text{ cm}^{-1}$ , spolaryzowanego odmiennie niż pierwsze przejście, na co wskazuje minimum krzywej polaryzacyjnej (rys. 12); może to być zarówno przejście  ${}^1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  spolaryzowane w płaszczyźnie cząsteczki, ale prostopadle do przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$ , jak i przejście  ${}^1(n, \pi^*) \leftarrow S_0$ , spolaryzowane prostopadle do płaszczyzny cząsteczki.

Otrzymano i zanalizowano kwaziliniowe widmo absorpcji  $S_1 \leftarrow S_0$  5,12-DAT w zamrożonym alkoholu heptylowym. Liczby falowe odpowiadające liniom multipletu 0-0 wynoszą  $29055$ ,  $29131$ ,  $29194$  i  $29238\text{ cm}^{-1}$ . W zakresie  $29055$ - $31027\text{ cm}^{-1}$  zmierzono tylko 18 kwazilini (tabela XX; rys. 13). Silne linie przejść wibronowych mają częstości  $665$ ,  $738$  i  $913\text{ cm}^{-1}$ . W przedziale  $1340$ - $1400\text{ cm}^{-1}$  od przejścia czysto elektronowego zidentyfikowano drgania dające przejścia wibronowe o średnim tylko natężeniu:  $1346$  i  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

W zamrożonym n-butanolu otrzymano w przedziale  $29420$  -  $34930\text{ cm}^{-1}$  widmo złożone z 15 pasm. Wierzchołek pierwszego silnego pasma odpowiada przejściu czysto elektronowemu. W widmie można wyróżnić interwały odległe od przejścia 0-0 o około  $390$ ,  $670$  i  $1390\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające nałożeniu się kilku drgań podstawowych o dużym natężeniu (por. tabela XVIII).

Niewielkie przesunięcia przejścia czysto elektronowego w kierunku fal długich pod wpływem matrycy hydroksylowych w stosunku do położenia tego przejścia w n-alkanach wskazują, że pierwszy wzbudzony stan singletowy w cząsteczce 5,12-DAT jest stanem typu  $\pi, \pi^*$ , co zgodne jest z wynikami pracy [61].

## 2.2. Widmo fluorescencji 5,12-dwuazatrójjenyleny

Zbadano strukturę widma fluorescencji  $S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$  5,12-DAT w kilku n-alkanach (od  $C_5H_{12}$  do  $C_8H_{18}$ ) i w szklawie n-butanolowym.

W zamrożonym n-pentanie widmo ma strukturę singletową, w n-heksanie i n-heptanie kwartetową, zaś w n-oktanie - trypletową. Liczby falowe odpowiadające liniom multipletów 0-0, rezonansowo zgodne z odpowiednimi liniami zmierzonymi w widmie absorpcji, przedstawiono w tabeli XVII. Najsilniejsze składowe multipletów podkreślono.

Na skutek wyraźnego poszerzenia linii widma absorpcyjnego 5,12-DAT w matrycy n-oktanowej nie udało się zmierzyć w tym widmie odpowiednika trzeciej, słabej składowej multipletu 0-0.

Podobnie jak w wypadku absorpcji, widmo o najlepiej rozdzielonej strukturze wibronowej uzyskano w zamrożonym n-heksanie.

Krzywą mikrofotometryczną tego widma przedstawiono na rys.14. Numery linii nad krzywą mikrofotometryczną są zgodne z numeracją linii w tabeli analizy wibracyjnej (tabela XXI).

Wykonano analizę wibracyjną widma fluorescencji n-heksanowego roztworu 5,12-DAT i wyznaczono częstości drgań podstawowych aktywnych w tym przejściu. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli XXI.

Przejście 0-0 w widmie fluorescencji 5,12-DAT ma strukturę kwartetową, ale linia odpowiadająca drugiej składowej tego multipletu jest znacznie silniejsza od pozostałych.

W związku z tym w widmie obserwuje się nałożenie drgań podstawowych, bądź ich kombinacji, wyłącznie na tę właśnie składową (tabela XXI). W widmie złożonym z 51 linii w przedziale  $29459-26582\text{ cm}^{-1}$  zidentyfikowano 14 drgań podstawowych.

Cząsteczka 5,12-DAT należy do punktowej grupy symetrii  $C_{2v}^{*})$ . W emisji  $S_1(A_1) \rightarrow S_0$  mogą wystąpić drgania o symetrii  $a_1$ ,  $b_1$  i  $b_2$  a więc tylko te, które aktywne są w widmie podczerwonym. Istotnie, wszystkie drgania podstawowe mają swe odpowiedniki w widmie podczerwonym (rys. 15, także tabela XIX). Wiele z nich można odnaleźć w widmie fluorescencji trójfenylenu [56, 87] czy 1-azatrójfenylenu [88]. Drgania najbardziej aktywne w widmie 5,12-DAT mają częstotliwości 691, 1398 i  $1430\text{ cm}^{-1}$ . Linie poza zakresem częstotliwości podstawowych odpowiadają przejściom kombinacyjnym głównie z udziałem tych właśnie drgań, podobnie jak to obserwowano w widmie absorpcyjnym (tabela XVIII; rozdział V, §2.2).

W tabeli XIX zestawiono częstotliwości drgań podstawowych cząsteczki 5,12-DAT wyznaczonych z widma  $S_1 \rightarrow S_0$  (kolumna 2), podano odpowiadające im cząsteczki znalezione w widmie podczerwonym (kolumna 5) oraz prawdopodobną symetrię (ostatnia kolumna tabeli XIX); dla przypisania symetrii drgań wykorzystano w dużej mierze wyniki badań widm fosforescencji (por. § 2.4).

W zanalizowanym widmie aktywne są przede wszystkim drgania pełnosymetryczne.

Porównanie częstotliwości drgań podstawowych wyodrębnionych w widmie fluorescencji 5,12-DAT z drganiami cząsteczki trój-

---

\*) Przyjęto układ osi, w którym płaszczyzna cząsteczki jest płaszczyzną  $x, z$

fenylenu [56, 90] prowadzi do następujących wniosków:

- 1<sup>o</sup> Cząsteczka trójfenyleny należy do punktowej grupy symetrii  $D_{3h}$ , zaś 5,12-DAT - do  $C_{2v}$ . W cząsteczce 5,12-DAT przejście czysto elektronowe jest dozwolone ze względów symetrii, wobec czego możnaby się spodziewać w widmie przejścia  $S_1 \rightarrow S_0$  przede wszystkim obecności drgań pełnosymetrycznych. Istotnie, w widmie fluorescencji 5,12-DAT zidentyfikowano drgania, które w trójfenylenie sklasyfikowano jako pełnosymetryczne ( $a_1$ ). Należy zwrócić uwagę na fakt, że linie odpowiadające przejściom wibronowym z udziałem drgań pełnosymetrycznych w trójfenylenie są słabe, podczas gdy w widmie 5,12-DAT, na skutek uchylenia zakazu przejścia odpowiednie linie związane z drganiami 691, 1330 i 1398  $\text{cm}^{-1}$  są silne.
- 2<sup>o</sup> W widmie 5,12-DAT występują też częstości 615, 1044, 1158, 1237 i 1430  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadające częstościom drgań trójfenyleny o symetrii  $e'$ .

Każde drganie  $e'$  przy obniżeniu symetrii cząsteczki (z  $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ ) winno rozszczepić się na dwójkę drgań o symetrii  $a_1$  i  $b_1$ . W widmie fluorescencji 5,12-DAT nie obserwowano takiego rozszczepienia (liczba zidentyfikowanych częstości w widmach fluorescencji trójfenyleny i 5,12-DAT jest taka sama). Możliwość przypuszczać, że drgania obserwowane we fluorescencji 5,12-DAT, odpowiadające drganiom  $e'$  trójfenyleny, są drganiami  $a_1$ . Jednak nie można wykluczyć obecności w badanym przejściu drgań o symetrii  $b_1$ , a to ze względu na możliwość sprzężenia wibronowego stanu  $S_1(A_1)$  ze stanem  $S_2(B_1)$ , a jeszcze bardziej ze stanem  $S_3(B_1)$ ,

gdyż przejście do stanu  $S_3 (\pi, \pi^*)$  charakteryzuje się dużą siłą oscylatora (por. tabela XXII), co sprzyja efektowi "pożyczania" intensywności od tego przejścia.

Aktywne w widmie fluorescencji drgania, które miałyby symetrię  $b_1$ , nie powinny wystąpić w widmie fosforescencji (por. § 2.4.) tego związku; można więc twierdzić, że co najmniej drgania  $615$  i  $1044 \text{ cm}^{-1}$  są pełnosymetryczne ( $a_1$ ).

3<sup>o</sup> W widmie fluorescencji 5,12-DAT zaobserwowano drgania  $788$  i  $807 \text{ cm}^{-1}$  (o jednakowym natężeniu), które nie mają odpowiedników w widmie trójfenylenu. Ponieważ drgania te występują w widmie podczerwonym 5,12-DAT (por. rys. 15, tabela XIX), zaś wystąpienie drgań niepłaskich  $b_2$  w badanym widmie wydaje się mało prawdopodobne, przeto winny być to drgania  $a_1$  lub  $b_1$ . Rozstrzygnięcie tej alternatywy nie wydaje się możliwe na podstawie uzyskanych danych.

### 2.3. Struktura elektronowa i stany singletowe cząsteczki 5,12-DAT

J. Lipiński przeprowadził metodą PPP CI obliczenia struktury  $\pi$ -elektronowej 5,12-DAT<sup>\*)</sup>. W tabeli XXII porównano obliczone wartości energii kolejnych wzbudzonych stanów singletowych z wyznaczonymi doświadczalnie.

W ostatniej kolumnie tej tabeli podano energie stanów singletowych trójfenylenu wyznaczone przez innych autorów. Analiza danych przedstawionych w tabeli XXII prowadzi do następujących wniosków:

---

<sup>\*)</sup>J. Lipiński, dane nieopublikowane. Obliczenia energii stanów  $n, \pi^*$  przeprowadzono niezależnie (por. uwaga w rozdziale IV; § 2.3).

- 1<sup>o</sup> Obliczone wartości energii kolejnych stanów singletowych zgadzają się dość dobrze z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie;
- 2<sup>o</sup> Kolejne wzbudzone stany singletowe typu  $\pi, \pi^*$  cząsteczki 5,12-DAT mają energię nieco niższą niż odpowiednie stany trójfenyleny;
- 3<sup>o</sup> Zgodnie z obliczeniami i doświadczeniem stan  $S_1$  w cząsteczce 5,12-DAT jest stanem typu  $\pi, \pi^*$ ;
- 4<sup>o</sup> Z obliczeń wynika, iż pomiędzy stanem  $S_1 (\pi, \pi^*) A_1$  i drugim wzbudzonym stanem singletowym tego samego typu, lecz o symetrii  $B_1$ , winien znajdować się stan  $^1(n, \pi^*)$ . Omówione już rozmycie struktury wibronowej widma absorpcyjnego w odległości około  $3000 \text{ cm}^{-1}$  od przejścia 0-0 nie wyklucza obecności stanu singletowego  $^1(n, \pi^*)$  w tym zakresie, jednak struktura widma i wyniki analizy wibracyjnej pozwalają wnosić, że stan ten znajduje się znacznie bliżej drugiego stanu singletowego  $(\pi, \pi^*) B_1$  niż pierwszego  $A_1$  wbrew temu, co sugerują wyniki obliczeń podane w tabeli XXII.

#### 2.4. Fosforescencja 5,12-dwuazatrójfenyleny \*)

5,12-DAT wykazuje w zamrożonych matrycach bardzo silną niebieską fosforescencję. Widmo jej ma strukturę kwaziliniową w matrycy n-heksanowej, n-heptanowej (linie nieco gorzej rozdzielone) i n-oktanowej (linie wyraźnie poszerzone).

\*) Wyniki badań fosforescencji 5,12-DAT w matrycach zestalonych w 77K przedstawiono na II Ogólnopolskiej Konferencji Luminescencyjnej w Toruniu, w roku 1974 (Materiały II OKL, cz. A, Luminescencja substancji organicznych, s.25, Instytut UMK Toruń, 1974).

We wszystkich wymienionych matrycach widma mają strukturę multipletową w sensie Szpolskiego [72] (por. tabela XVII).

W zamrożonym alkoholu n-heksylowym widmo złożone jest z 12 pasm, z których pierwsze silne, odpowiadające przejściu czysto elektronowemu, przypada około  $23740\text{ cm}^{-1}$  (tabela XVII). W widmie tym wyróżnić można kilka interwałów odległych od przejścia 0-0 o około 430, 590, 790, 1140, 1400(sil.) i 1600 (b. sil.)  $\text{cm}^{-1}$ .

Natomiast w zamrożonym n-heksanie widmo rozpoczyna się kwartetem 0-0 ( $23664, 23637, 23616$  i  $23571\text{ cm}^{-1}$ ) o najsilniejszej pierwszej składowej i obejmuje poza tym ponad 110, przeważnie bardzo ostrych, linii przedstawiających przejścia wibronowe z udziałem 19 drgań podstawowych cząsteczki w stanie  $S_0(^1A_1)$  oraz ich kombinacji. Na rys. 16 przedstawiono krzywą mikrofotometryczną tego widma (krzywa a). Numery linii nad krzywą odpowiadają numeracji podanej w tabeli analizy wibracyjnej (tabela XXIII). Najsilniejsze linie przejść wibronowych pochodzą od drgań  $1580$  i  $1600\text{ cm}^{-1}$ , dających liczne kombinacje z innymi drganiami. Również silne i aktywne jest w widmie fosforescencji drganie  $798\text{ cm}^{-1}$  (tabela XXIII). Analizy wibracyjne widm fosforescencji 5,12-DAT w n-heksanie, n-heptanie i w n-oktanie dają, w granicach błędu pomiarowego ( $\pm 10$ )  $\text{cm}^{-1}$ , wyniki identyczne. Wszystkie zidentyfikowane drgania podstawowe można odnaleźć w widmie podczerwonym badanego związku (rys. 15), za wyjątkiem drgania  $1614\text{ cm}^{-1}$  \*).

Przejścia  $T \rightarrow S$  są możliwe dzięki istnieniu sprzężenia spinowo-orbitalnego pomiędzy najniższym stanem trypletowym  $T_1$

---

\*) Drgania węglowodorów pierścieniowych i ich pochodnych, o częstościach około  $1600\text{ cm}^{-1}$ , nie przejawiają się na ogół wyraźnie w widmach IR tych związków sprasowanych w tabelki z KBr.



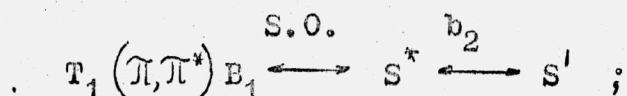
i pewnym wzbudzonym stanem singletowym  $S^*$ . Sprzężenie stanów  $T_1$  i  $S^*$  może nastąpić pod warunkiem, że iloczyn prosty reprezentacji nieprzywiedlnych  $T_1$ ,  $R_i$  oraz  $S^*$  (gdzie  $R_i$  jest jedną ze składowych obrotu) zawiera reprezentację pełnosymetryczną ( $A_1$  w wypadku 5,12-DAT) [92].

Jak podano na wstępie (rozdział V § 1.) fosforescencja następuje ze stanu  $^3(\pi, \pi^*)$ . W trójjfenylenie stanem fosforyzującym jest stan  $^3A'_2$ , który w grupie  $C_{2v}$  przechodzi w stan o symetrii  $B_1$  (cytowane w § 2.3 rozdziału V obliczenia potwierdzają, że stan  $T_1$  jest stanem  $B_1$ ). Obroty  $R_x$ ,  $R_y$  i  $R_z$  należą do reprezentacji  $B_2$ ,  $B_1$  i  $A_2$ , przeto z powyższego warunku sprzężenia wynika, że stan  $S^*$  winien mieć symetrię, odpowiednio,  $B_2$ ,  $A_1$  lub  $A_2$ .

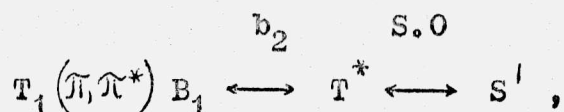
Przejście czysto elektronowe w widmie fosforescencji 5,12-DAT ma duże natężenie, a więc jest dozwolone; jeśli założymy przy tym, że jest ono spolaryzowane prostopadle do płaszczyzny cząsteczki ( $xz$ ), jak to wykazano w wypadku licznych innych dwuazyn [55, 100], to sprzężenie spinowo-orbitalne następuje pomiędzy emitującym stanem trypletowym  $T_1(B_1)$  a stanem  $S^*$  o symetrii  $B_2$ . Wobec tego w widmie fosforescencji mogą wystąpić drgania  $a_1$  - pełnosymetryczne i  $b_2$  - niepełnosymetryczne, spolaryzowane prostopadle do płaszczyzny cząsteczki. Formalnie dozwolone byłyby także drgania o symetrii  $a_2$ , lecz te nie mogą przejawiać się w widmie podczerwonym (por. wyżej).

Dla zrealizowania sprzężenia wibronowo-spinowo-orbitalnego z udziałem drgań niepłaskich ( $b_2$ ) możliwe są dwa mechanizmy sprzężeń:

a) w układzie stanów singletowych



b) w układzie stanów trypletowych



gdzie:

$S^*(T^*)$  oznacza pośredni stan singletowy (trypletowy);

$S'$  oznacza stan singletowy zaburzający.

Z rozważenia wszystkich iloczynów prostych determinujących możliwość sprzężeń według schematów a i b oraz z faktu, że przejścia  $S_1(A_1) \longleftrightarrow S_0$  mają stosunkowo duże natężenie można przypuszczać, iż w obu wypadkach stanem singletowym ( $S'$ ) odpowiedzialnym głównie za zaburzenia jest stan  $S_1(\pi, \pi^*)$  o symetrii  $A_1$ . W takim razie stanami pośrednimi byłyby stany typu  $n, \pi^*$ , przy czym stan  $S^*(n, \pi^*)$  musiałby mieć symetrię  $B_2$  natomiast stan trypletowy  $T^*$  winien być drugim z możliwych stanów typu  $n, \pi^*$  o symetrii  $A_2$ . Stan ten może brać udział w sprzężeniu jako stan pośredni, gdyż przejście pomiędzy stanem pośrednim a stanem  $S_0$  może nie być dozwolone regułami wyboru (natężenie "zapożyczone" jest z przejścia do stanu zaburzającego, a nie stanu pośredniego) [101].

Dla rozstrzygnięcia, które z wyodrębnionych częstości podstawowych należy przypisać drganiom  $b_2$ , zbadano strukturę wibronową widma fosforescencji 5,12-DAT w matrycy zawierającej ciężki atom [80, 81, 89].

Dodatek  $\text{CCl}_4$  czy bromku n-amylu do roztworu n-heksanowego 5,12-DAT ( $c=10^{-4}\text{M}$ ), nawet w ilości o dwa rzędy przewyższającej stężenie substancji w roztworze, nie powodował wyraźnych zmian w strukturze widma. Natomiast widmo roztworu 5,12-DAT w czystym  $\text{CCl}_4$ , tworzącym po zamrożeniu matrycę mikrokryształiczną, wykazywało istotne różnice w porównaniu z widmem roztworu n-heksanowego.

Porównanie struktury widm fosforescencji 5,12-DAT w n-heksanie i w  $\text{CCl}_4$  przedstawionych na rys. 16 prowadzi do następujących wniosków:

- 1<sup>o</sup> Widmo fosforescencji w zamrożonym  $\text{CCl}_4$  zachowuje strukturę kwaziliniową. W widmie tym przejawia się charakterystyczna dla widm Szpolskiego struktura multipletowa: czysto elektronowe przejście 0-0 jest złożone z trzech linii. Odpowiadają im liczby falowe 23648, 23621 i 23587  $\text{cm}^{-1}$ . Wartości wyznaczonych częstości podstawowych praktycznie zgadzają się (z dokładnością  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) z wartościami uzyskanymi w trakcie analizy widma fosforescencji 5,12-DAT w matrycy n-heksanowej;
- 2<sup>o</sup> Różnice spektralnych własnościach 5,12-DAT w zamrożonym n-heksanie i w  $\text{CCl}_4$  związane są przede wszystkim z wpływem zewnętrznego ciężkiego atomu na prawdopodobieństwo przejść interkombinacyjnych:
  - w warunkach jednakowego wzbudzenia i jednakowych stężeń roztworów przejście od n-heksanu do  $\text{CCl}_4$  powoduje około 1,5-krotne zmniejszenie się całkowitego natężenia fosforescencji. Obniża się też znacznie  $\tau_{\text{ph}}$  (4.6s w n-heksanie i 1.2s w  $\text{CCl}_4$ );

- bardzo wyraźnie zmienia się rozkład natężeń linii przejść wibronowych w porównywanych widmach:
- a) zmniejszają swe względne natężenie linie odpowiadające przejściom wibronowym z udziałem drgań 158, 272, 555 i  $617\text{ cm}^{-1}$ ;
  - b) drastycznie zmniejszyły się natężenia drgań o częstościach 748 i  $798\text{ cm}^{-1}$ , a w ogóle przestały być zauważalne linie odpowiadające drganiom 433, 586 i  $1265\text{ cm}^{-1}$ , które w n-heksanie odpowiadały przejściom wibronowym o dużym natężeniu (por. rys. 16 a i b);
  - c) pozostałe drgania ( $405\text{--}417$ , 696, 1045, 1330, 1399,  $1580\text{--}1614\text{ cm}^{-1}$ ) w zasadzie nie zmieniły swych względnych natężeń.

Zgodnie z uwagami podanymi w rozdziale IV § 2.4, sklasyfikowano drgania grupy (b) jako drgania o symetrii  $b_2$ , drgania grupy (c) jako drgania  $a_1$ .

W wypadku drgań grupy (a) wpływ zewnętrznego ciężkiego atomu nie daje jednoznacznej podstawy do przypisań symetrii. Dopiero analiza wibracyjna widma fosforescencji 5,12-DAT w n-heksanie i w  $\text{CCl}_4$ , zbadanie względnego rozkładu natężeń linii wibronowych w tych widmach, analiza wibracyjna widma fluorescencji oraz znane z [56, 90] przypisania symetrii drgań trójfenyleny pozwoliło dokonać podanych w tabeli XIX przypisań symetrii drgań podstawowych tej cząsteczki.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż drgania niepełnosymetryczne  $b_2$ , spolaryzowane prostopadle do płaszczyzny cząsteczki, nie występują w widmie fluorescencji badanego związku (por. tabela XIX i § 2.2).

Zanalizowano krzywe gaśnięcia fosforescencji 5,12-DAT w różnych środowiskach, w 77K (por. tabela II). Stwierdzono, że w zamrożonych n-alkanach oraz alkoholach alifatycznych proces gaśnięcia przebiega zgodnie z prawem wykładniczym (rys. 17 a,b). Na podstawie analizy krzywych gaśnięcia fosforescencji 5,12-DAT wyznaczono wartości  $\tau_{ph}$ . Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli XXIV.

W zamrożonych matrycach węglowodorowych (od  $C_5H_{12}$  do  $C_8H_{18}$ ) przy dostatecznie niskich stężeniach pozwalających uniknąć wpływu reabsorpcji promieniowania przez przejścia tryplet-tryplet,  $\tau_{ph}$  wynosi około 4,6s. Natomiast w zestalonych alkoholach czas  $\tau_{ph}$  jest wyraźnie dłuższy i zmienia się w przedziale 5.0 - 6.4s, przy czym ma wartość największą w wypadku alkoholi tworzących po zamrożeniu szkliwo (etanol, n-butanol), a najmniejszą w alkoholach tworzących po zamrożeniu matrycę mikrokryształiczną (n-heptanol, n-oktanol). W metylocykloheksanie, który tworzy w zależności od szybkości zamrażania szkliwo lub matrycę mikrokryształiczną, wartość  $\tau_{ph}$  jest zbliżona bądź do wartości wyznaczonej w szklwach, bądź do wartości wyznaczonej w n-alkanach (tabela XXIV).

Zauważono pewną prawidłowość w zmianie wartości  $\tau_{ph}$  w zależności od środowiska (por. rys. 18):

- 1<sup>o</sup> w wypadku węglowodorów - im dłuższy jest łańcuch n-alkanowy, tym większa wartość  $\tau_{ph}$ ;
- 2<sup>o</sup> w wypadku alkoholi alifatycznych — im więcej jest węgli w łańcuchu, tym krótsza jest wartość  $\tau_{ph}$ .

Podobne zależności obserwowano w wypadku czasów życia fosforescencji węglowodorów aromatycznych zmierzonych

w n-alkanach i w alkoholach alifatycznych [67]. Wyjaśnienie tych zależności na podstawie zebranych w niniejszej pracy wyników nie wydaje się możliwe.

Zbadano zależność  $\tau_{ph}=f(c)$  dla 5,12-DAT w n-heksanie, w przedziale stężeń  $10^{-3}$ – $10^{-6}$ M. Najniższą wartość  $\tau_{ph}$  otrzymano dla  $c=10^{-3}$ M ( $\tau_{ph}=4.25$ s), podczas gdy w przedziale stężeń  $10^{-4}$ – $10^{-6}$ M uzyskano wartość nieco większą i praktycznie stałą ( $\tau_{ph}=4.6 \pm 0.06$ s).

W zamrożonych roztworach 5,12-DAT w  $CCl_4$  proces gaśnięcia wykazuje wyraźne odstępstwa od przebiegu wykładniczego (rys.17c)

Na podstawie przeprowadzonych badań fosforescencji 5,12-DAT można wnioskować:

- 1<sup>o</sup> Emisja  $T_1 \rightarrow S_0$  jest dozwolona ze względów symetrii, o czym świadczy duże względne natężenie przejścia czysto elektro-nowego, i jest przejściem typu  $\pi, \pi^*$ , na co wskazuje wartość  $\tau_{ph}$ , zgodna z wartością otrzymaną w [60, 61].
- 2<sup>o</sup> W badanym widmie, obok drgań pełnosymetrycznych ( $a_1$ ), aktywne są drgania niepełnosymetryczne spolaryzowane prostopadłe do płaszczyzny cząsteczki ( $b_2$ ). Wśród nich szczególnie silne jest drganie o częstości  $798\text{ cm}^{-1}$ . Przypada ono na obszar częstości charakterystycznych dla wachlarzowych nie-płaskich drgań atomów H trzech sąsiadujących ze sobą w pierścieniu grup C-H [91]. Ugrupowania takie występują w pierścieniach cząsteczki 5,12-DAT zawierających atomy N (por, rys. 1). Drganie o zbliżonej częstości nie występuje ani w widmach trójfenylenu, ani 1,4-dwuazatrójfenylenu [56], w których ugrupowań takich nie ma.

Jak pokazano w [57, 59] niepłaskie drgania wodorów grup C-H sąsiadujących z atomami N są głównie odpowiedzialne za sprzężenie wibronowe pomiędzy stanami singletowymi bądź trypletowymi różnego pochodzenia orbitalnego. Aktywność drgania  $798\text{ cm}^{-1}$  w zbadanym widmie świadczy o istnieniu takiego sprzężenia w cząsteczce, 5,12-DAT i silnie sugeruje, że fosforescencję ze stanu  $^3(\pi, \pi^*)$ , umożliwia tu nie tylko sprzężenie spinowo-orbitalne pierwszego rzędu ze stanem  $^1(n, \pi^*)$ , lecz i wibronowo-spinowo-orbitalne z udziałem pośredniego stanu  $n, \pi^*$ .

- 3<sup>o</sup> Potwierdzeniem tego są wyniki pomiarów czasu życia fosforescencji w różnych środowiskach. Wzrost  $\tau_{ph}$ , wynoszący średnio 30% przy przejściu od rozpuszczalnika węglowodorowego do hydroksylowego, wywołany jest osłabieniem sprzężenia stanu  $^3(\pi, \pi^*)$  ze stanami typu  $n, \pi^*$  na skutek przesunięcia energii tych ostatnich ku wyższym wartościom i zmniejszeniem gęstości elektronowej przy atomach N spowodowanym utworzeniem wiązań wodorowych z rozpuszczalnikiem [83].



## ROZDZIAŁ VI. Widma elektronowe i własności luminescencyjne 4,10-dwuazachryzenu

### § 1. Dotychczasowe badania stanów elektronowych i luminescencji

Nadfioletowe widma absorpcyjne ciekłych alkoholowych roztworów 4,10-dwuazachryzenu (4,10-DACH) opisywano kilkakrotnie. Po raz pierwszy, w roku 1951 - K. Shibata [93], nieco później - Baltrop i MacPhee [63] i wreszcie dwadzieścia lat później - Niekrasow i Elcow [64]. W świetle danych [63, 64] wydaje się, że w pracy [93] nastąpiła oczywista pomyłka - przedstawione widmo jest zupełnie inne, niż opisane przez Baltropa czy Niekrasova; co więcej, opublikowane w [93], dla porównania z widmem 4,10-DACH, widmo chryzenu różni się znacznie od opisanego przez Clara - [94].

Jednak pewne zastrzeżenia można mieć i do danych pracy [63], w której jak się wydaje, nie badano związku o wysokim stopniu czystości. Dopiero dane [64] wydają się wiarogodne.

Niekrasow i Elcow zbadali szczegółowo widmo absorpcji etanolowego roztworu 4,10-DACH. Określili położenie pasm  $\alpha$

( $345\text{nm}, l_g = 3.72$ ;  $362\text{nm}, l_g = 3.81$ ),  $p(315\text{nm}, l_g = 3.81$ ;  $325\text{ nm}, l_g = 3.47)$  i  $\beta(265\text{ nm}, l_g = 4.96)$  bardzo zbliżonych, ze względu na położenie i strukturę, do odpowiednich pasm chryzenu, oraz pasma  $\beta'(230\text{ nm}, l_g = 4.40)$ .

Autorzy zbadali także szczególnie dokładnie widma podczerwone 4,10-DACH sprasowanego w tabelce z KBr, w przedziale  $3100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Określili drgania o częstościach 1602, 1588

i 1501 jako charakterystyczne dla chinolinowego układu pierścieni (4,10-DACH zwany jest czasem chinol~~in~~-8,7'-7,8-chinoliną), przy czym dwie pierwsze wartości odpowiadają drganiom waleńcyjnym C=C, zaś trzecia jest związana z drganiami C=N.

W przedziale odpowiadającym niepiłaskim drganiom deformacyjnym CH ( $\nu_{CH}$ ) chinoliny ( $900-650\text{ cm}^{-1}$ ) zidentyfikowano częstotliwości charakterystyczne dla cząsteczki 4,10-DACH:  $847\text{ cm}^{-1}$  - odpowiadającą drganiom dwóch sąsiednich atomów H w pierścieniu karbo-cyklicznym i  $770\text{ cm}^{-1}$  - odpowiadającą drganiom 3 sąsiednich atomów H w pierścieniu heterocyklicznym. W pracy [64] badano także widma NMR 4,10-DACH w  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

W latach 1972-74 Bulska i wsp. [60, 95] opisały po raz pierwszy własności cząsteczki 4,10-DACH w stanie trypletowym.

Autorki cytowanych prac stwierdziły, że związek ten fosforyzuje w zamrożonym glikolu propylenowym (77K). W widmie można wyróżnić trzy pasma; ich maksimum odpowiadają liczby falowe: 20100 (przejście 0-0), 13800 i  $17500\text{ cm}^{-1}$ . Czas życia fosforescencji  $\tau_{ph}$ , zmierzony w tych warunkach, wynosi 1.10s (na podstawie badań EPR, w 146K  $\tau_{ph}=1.0\text{s}$ ).

Zbadano także widmo absorpcji tryplet-tryplet 4,10-DACH w mieszaninie woda:etanol (4:1) w przedziale 450-650 nm.

Otrzymano jedno pasmo o wyraźnym maksimum około 550 nm.

## § 2. Badania własne

### 2.1. Widma absorpcyjne 4,10-dwuazachryzenu <sup>\*)</sup>

Zbadano strukturę widm absorpcyjnych w zakresie 3600-3000 Å obejmującym według [64] dwa przejścia elektronowe (pasma  $\alpha$  i p).

W matrycy n-heksanowej, n-heptanowej, a po części też w matrycy n-oktanowej widma wykazują multipletową strukturę kwaziliniovą (rys. 19), charakterystyczną dla widm Szpolskiego [72]. W zakresie stężeń  $10^{-1}$  -  $10^{-5}$  M szerokość linii maleje wyraźnie wraz z obniżaniem stężenia.

Widma pierwszego przejścia elektronowego rozpoczynają się w każdej z wymienionych matryc grupą silnych linii, zgodnych w granicach dokładności pomiaru ( $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ), z początkową grupą linii widm fluorescencji 4,10-DACH w takiej samej matrycy (tabela XXV). Przedstawione w tabeli XXV wartości liczb falowych są bardzo zbliżone do odpowiednich wartości zmierzonych w widmie przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  cząsteczki chryzenu, choć multipletowości widm obu związków są różne (por. [96]).

Sekstetowa struktura badanego widma w matrycy n-heksanowej komplikuje bardzo jego analizę, przeprowadzono więc analizę wibracyjną widma uzyskanego w matrycy n-heptanowej (tabela XXVI).

---

\*) Wstępne wyniki badań widm elektronowych i własności luminescencyjnych 4,10-DACH przedstawiono na Zjeździe Naukowym PTCh w Toruniu, w roku 1974 (Streszczenie komunikatów, s. 278), zaś pełne dane eksperymentalne i ich interpretację opublikowano w Acta Phys. Polon., A53, 263 (1978).

W wyniku analizy wyróżniono 8 częstości drgań cząsteczki w stanie  $S_1$ . Najaktywniejsze z nich mają częstości 285, 645, 1392 i 1418  $\text{cm}^{-1}$  i uczestniczą w licznych kombinacjach. Linie wibronowe z udziałem drgań 1392 i 1418  $\text{cm}^{-1}$  należą do najsilniejszych w widmie. Większość zidentyfikowanych częstości drgań podstawowych przejawiających się w widmie przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  cząsteczek 4,10-DACH ma wartości zbliżone do częstości podstawowych drgań cząsteczki chryzenu w stanie  $S_1$  [96].

Począwszy od około 3350 Å, linie przejść wibronowych należących do pierwszego przejścia elektronowego są wyraźnie poszerzone. Wydaje się, że poszerzenie to jest spowodowane bezpośrednią bliskością przejścia elektronowego  $S_2 \leftarrow S_0$ . Początek jego przypisano pasmu o maksimum 3210 Å (31130  $\text{cm}^{-1}$ ; rys. 19), co zgadza się zadowalająco z danymi Niekrasowa [64]. W zakresie drugiego przejścia elektronowego widmo traci strukturę kwaziliniową.

W zamrożonych szklach alkoholowych (etanol, n-butanol) widmo absorpcyjne 4,10-DACH składa się już w zakresie przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  z pasm o szerokości około 150  $\text{cm}^{-1}$  (rys. 20a). Maksimum pierwszego z tych pasm odpowiada liczbie falowej 27540  $\text{cm}^{-1}$ . Natomiast początkowi przejścia  $S_2 \leftarrow S_0$  odpowiada pasmo o wierzchołku około 31270  $\text{cm}^{-1}$ . Nieznaczne przesunięcia widm obu przejść w matrycach hydroksylowych w porównaniu z widmami otrzymanymi w matrycach węglowodorowych wskazują, że stany  $S_1$  i  $S_2$  cząsteczki 4,10-DACH są stanami  $^1(\pi, \pi^*)$ .

Interesującą strukturę wykazują widma absorpcyjne 4,10-DACH w matrycach mikrokryсталicznych, jakie tworzą po zamrożeniu

n-heptanol i n-oktanol (por. rys. 20b). W widmach tych występują - obok nielicznych szerszych pasm - kwazilinie . Widmo przejścia  $S_1 \leftarrow S_0$  w matrycy n-oktanolowej rozpoczyna się kwintetem 0-0, o liniach obejmujących przedział 27304-27751  $\text{cm}^{-1}$ , rezonansowo zgodnymi, w granicach dokładności pomiarów, z liniami przejścia 0-0 widm fluorescencji w tej samej matrycy.

## 2.2. Widma fluorescencji 4,10-dwuazachryzenu

Widmo emisji  $S_1 \rightarrow S_0$  cząsteczek 4,10-DACH rozciąga się w zakresie 3600-4100 Å. Wysokorozdzieloną strukturę wibronową tego widma uzyskano w tych samych matrycach węglowodorowych, w których widmo absorpcyjne pierwszego przejścia elektronowego ma strukturę kwaziliniową. Na rys. 21 przedstawiono krzywą mikrofotometryczną widma fluorescencji 4,10-DACH w matrycy n-heptanowej. Linie multipletów 0-0 (tabela XXV) mają duże natężenie. Nie stwierdzono wyraźnego wpływu stężenia (w przedziale  $10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) na strukturę badanych widm.

Analizę wibracyjną widma fluorescencji 4,10-DACH w zamrożonym n-heptanie przedstawiono w tabeli XXVII. W widmie tym zidentyfikowano 10 częstości drgań cząsteczki w stanie podstawowym. Wśród nich tylko drgania 483 i 675  $\text{cm}^{-1}$  nie mają odpowiadających im częstości w widmie fluorescencji chryzenu [96]. W widmie dominują częstości 293, 1402 i 1433  $\text{cm}^{-1}$ . Niemal wszystkie zarejestrowane przejścia wibronowe poza zakresem częstości drgań podstawowych są kombinacjami z udziałem tych drgań bądź z ich nadtonami (tabela XXVII).

Częstość  $675\text{ cm}^{-1}$  (linie 14-16 w tabeli XXVII) przypisano drganiu podstawowemu cząsteczki 4,10-DACH w stanie  $S_0$ , mimo, że formalnie częstość ta mogłaby być przedstawiona jako kombinacja częstości  $293$  i  $383\text{ cm}^{-1}$ . Za przyjętą interpretacją przemawia zarówno znaczne natężenie linii 14-16 w widmie fluorescencji (tabela XXVII), jak i obecność silnego pasma około  $670\text{ cm}^{-1}$  w ramanowskim widmie 4,10-DACH (por. § 2.4). Wydaje się ponadto prawdopodobne, że drganiu  $675\text{ cm}^{-1}$  odpowiada w widmie absorpcji 4,10-DACH drganie  $645\text{ cm}^{-1}$ , (por. tabela XXVIII) którego nie można zinterpretować jako kombinacji dwóch drgań (por. tabela XXVI).

Widmo fluorescencji 4,10-DACH w szkliwie butanolowym złożone jest z nielicznych pasm. Przejściu czysto elektronowemu odpowiada pasmo o wierzchołku  $27390\text{ cm}^{-1}$  i jest ono przesunięte batochromowo w stosunku do odpowiedniego przejścia w macierzy węglowodorowej. Przesunięcie stokesowskie tego pasma względem pierwszego pasma widma absorpcyjnego w tej samej macierzy hydroksylowej wynosi około  $150\text{ cm}^{-1}$ .

Krótkofalowa część widma fluorescencji 4,10-DACH w mikrokryсталicznych matrycach utworzonych przez wyższe alkohole alifatyczne wykazuje strukturę kwaziliniową (por. § 2.1).

### 2.3. Dyskusja przejść elektronowych pomiędzy stanami singletowymi w cząsteczce 4,10-DACH

Na podstawie analiz wibracyjnych kwaziliniowych widm przejść  $S_1 \longleftrightarrow S_0$  cząsteczki 4,10-DACH można stwierdzić, co następuje:

- 1<sup>o</sup> Większość drgań podstawowych ma w obu tych przejściach wartości bardzo zbliżone. Dotyczy to zwłaszcza drgań najbardziej aktywnych w obu widmach.
- 2<sup>o</sup> Obserwowane, pomimo tego, naruszenie zwierciadlanej symetrii tych widm spowodowane jest najprawdopodobniej sprzężeniem wibronowym stanu  $S_1(\pi, \pi^*)_{B_u}$  (por. §2.4) ze stanem  $S_2(\pi, \pi^*)$  o takiej samej symetrii poprzez drgania pełnosymetryczne; energie tych stanów różnią się zaledwie o około 0.4 eV (por. tabela XXIX). Podobne zaburzenia symetrii zwierciadlanej w widmach węglowodorów aromatycznych, m. in. chryzenu, były szczegółowo analizowane przez Bołotnikową [97].

Przeprowadzone obliczenia struktury elektronowej cząsteczki 4.10-DACH metodą PPP CI (sposób obliczeń podano w [98]) nasuwają następujące wnioski:

- 1<sup>o</sup> Zgodność wyznaczonych doświadczalnie i obliczonych wartości energii stanów  $S_1(\pi, \pi^*)$  i  $S_2(\pi, \pi^*)$  jest bardzo dobra (tabela XXIX).
- 2<sup>o</sup> Obliczenia potwierdzają wniosek wysnuty z danych doświadczalnych, że drugi z kolei wzbudzony stan singletowy cząsteczki 4.10-DACH jest stanem typu  $\pi, \pi^*$ . Najniższy stan singletowy  $n, \pi^*$  znajduje się nieco powyżej stanu  $S_2(\pi, \pi^*)$ .
- 3<sup>o</sup> Wydajność kwantowa fluorescencji 4.10-DACH wynosi, nawet w temperaturze pokojowej, 0.23<sup>\*)</sup>, a więc jest równa wydajność kwantowej fluorescencji chryzenu w 77K [99].

---

\*) A. Grabowska, dane nieopublikowane



Wartość wydajności kwantowej fluorescencji 4.10-DACH wskazuje, że w cząsteczce tego związku najniższy wzbudzony stan trypletowy typu  $n, \pi^*$  ma energię większą niż stan  $S_1(\pi, \pi^*)$ . Gdyby bowiem stan  $^3(n, \pi^*)$  znajdował się poniżej stanu  $S_1(\pi, \pi^*)$ , to  $\Phi_{fl}$  tego związku musiałoby być znacznie obniżona w porównaniu z chryzenem, a to na skutek dużej szybkości konwersji interkombinacyjnej  $^1(\pi, \pi^*) \rightsquigarrow ^3(n, \pi^*)$ .

#### 2.4. Fosforescencja 4.10-dwuazachryzenu

Zamrożone roztwory 4.10-DACH wykazują zieloną fosforescencję rozciągającą się w zakresie od około 4900-6000 Å (por. [60]). Podobnie jak w wypadku widm absorpcji i fluorescencji otrzymano kwaziliniowe widma fosforescencji o strukturze multipletovej w matrycy n-heksanowej, n-heptanowej i n-oktanowej. Na rys. 22 przedstawiono krzywą mikrofotometryczną widma fosforescencji 4.10-DACH w n-heptanie (w 77K) a w tablicy XXX - wyniki analizy wibracyjnej tego widma. Numeracja linii nad krzywą mikrofotometryczną i zamieszczone w tabeli analizy są zgodne. Spośród 11 wyodrębnionych częstości drgań podstawowych najaktywniejsze są w widmie przejścia  $T_1 \rightarrow S_0$  częstości 292, 1398 i 1433  $\text{cm}^{-1}$  tworzące liczne kombinacje z pozostałymi drganiami. Obserwowano także nadtony drgań aktywnych (tabela XXX). Są to, w granicach dokładności pomiarów ( $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ), te same częstości, które wykazują największą aktywność w widmie fluorescencji 4.10-DACH (por. § 2.2; także tabela XXVIII).

Zaobserwowano wyraźne podobieństwo struktury kwaziliniowych widm fosforescencji 4.10-DACH i chryzenu [96], choć multiple-

towości widm tych związków w jednakowych matrycach krystalicznych są różne. Częstości drgań podstawowych znalezione w widmach obu związków są w większości bardzo podobne. W obu widmach są najbardziej aktywne te same częstości.

Widmo fosforescencji 4.10-DACH w szklawie heksanolewym składa się z 9 pasm. Pierwsze, silne pasmo o wierzchołku  $20145\text{ cm}^{-1}$  odpowiada przejściu 0-0 ( $20100\text{ cm}^{-1}$  w glikolu propylenowym według [60]). Wierzchołki pozostałych silnych pasm są odległe od pasma 0-0 o 220, 1340 i  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

W mikrokrystalicznym n-oktanolu widmo wykazuje częściowo kwaziliniową strukturę, podobnie jak widma absorpcji i fosforescencji.

Zanalizowano krzywe gaśnięcia fosforescencji rozcieńczonych roztworów 4.10-DACH w matrycach węglowodorowych i alkoholowych, w 77K. Stwierdzono, że przy dostatecznie niskich stężeniach ( $c = 5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ) proces gaśnięcia przebiega zgodnie z prawem wykładniczym. Natomiast przy stężeniach  $c > 10^{-4}\text{ M}$  obserwowano odchylenia od zaniku wykładniczego w początkowym stadium gaśnięcia fosforescencji (rys. 23). Takie odchylenia są charakterystycznym wynikiem reabsorpcji fosforescencji emitowanej przez cząsteczki w stanie trypletowym  $T_1$  ulegające przejściom  $T_n \leftarrow T_1$  [58]. Szerokie pasmo absorpcji tryplet-tryplet 4.10-DACH opisane przez Burską [60, 61] obejmuje niemal cały zakres badanego widma fosforescencji i dlatego reabsorpcja emisji zachodzi nawet w dość rozcieńczonych roztworach. Zmierzone wartości  $\tau_{ph}$  przedstawiono w tabeli XXXI.

Zauważono, że wartość  $\tau_{ph}$  zmienia się, w zależności od stosowanej matrycy węglowodorowej czy hydroksylowej, podobnie

jak dla zamrożonych roztworów 5,12-DAT (rys. 24; por. także rys. 18).

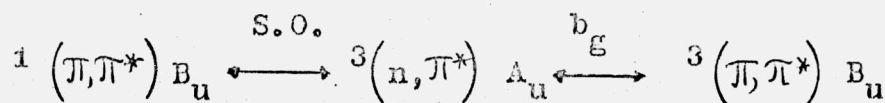
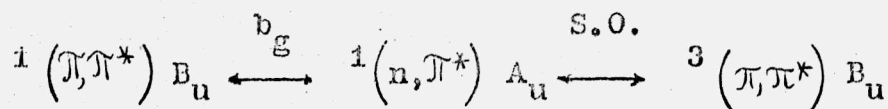
## 2.5. Symetria drgań aktywnych w widmach elektronowych cząsteczki 4,10-dwuazachryzenu

Otrzymane wyniki wskazują, że niższe wzbudzone stany elektronowe  $S_1$ ,  $S_2$  i  $T_1$  cząsteczki 10-DACH są stanami typu  $\pi, \pi^*$ . Badana cząsteczka należy do punktowej grupy symetrii  $C_{2h}$ . Duże względne natężenie linii przejścia 0-0 w zbadanych widmach absorpcji i fluorescencji (por. §2.1, 2.2), jest dowodem, że stan  $S_1(\pi, \pi^*)$  cząsteczki należy do reprezentacji  $B_u$  (por. tabela grupy punktowej  $C_{2h}$ ). W takim razie w widmach tych powinny przejawiać się głównie drgania o symetrii  $a_g$  (pełnosymetryczne), które aktywne są w widmie ramanowskim. Natomiast drgania o symetrii  $b_g$ , związane z przejściami wibronowymi spolaryzowanymi prostopadle do płaszczyzny cząsteczki, mogłyby pojawić się tylko pod wpływem silnych zaburzeń stanu  $^1B_u$  przez pobliski stan  $^1(n, \pi^*) A_u$ . Jednakże struktura widma absorpcji (por. §2.1) pozwala przypuszczać, że najniższy stan  $^1(n, \pi^*)$  cząsteczki 4,10-DACH znajduje się powyżej stanu  $S_2(\pi, \pi^*)$ .

Duże względne natężenie linii 0-0 widma fosforescencji 4,10-DACH (por. §2.4) świadczy o sprzężeniu spinowo-orbitalnym najniższego stanu  $^3(\pi, \pi^*) B_u$  z singletowymi stanami wzbudzonymi typu "u", najprawdopodobniej głównie z najniższym

stanem singletowym typu  $n, \pi^*$  o symetrii  $A_u^{*})$ .

W wypadku bezpośredniego sprzężenia spinowo-orbitalnego winny występować w widmie fosforescencji wyłącznie drgania pełnosymetryczne ( $a_g$ ). Drgania niepełne ( $b_g$ ) mogłyby pojawić się na skutek sprzężenia spinowo-orbitalnego pierwszego rzędu, jak - co bardziej prawdopodobne - na skutek sprzężeń ~~spinowo-~~wibronowo-orbitalnych drugiego rzędu zachodzących zgodnie z mechanizmami:



Drgania niepełne indukowane analogicznymi mechanizmami sprzężeń niejednokrotnie identyfikowano w widmach fosforescencji policyklicznych dwuazyn [41, 57, 83].

---

\* ) W niniejszej pracy nie badano polaryzacji widm elektrowych 4,10-DACH i nie wyznaczono polaryzacji przejścia 0-0 widma fosforescencji. Należy przypuszczać, że jest ono spolaryzowane prostopadle do płaszczyzny cząsteczki, jak w innych zbadanych policyklicznych azynach mających stan  $T_1$  typu  $\pi, \pi^*$  [100].

Jak zwraca uwagę Hochstrasser [101], sprzężenia wibronowo-spinowo-orbitalne drugiego rzędu mogą też prowadzić do pojawienia się w widmach dozwolonych symetrią przejść  $T(u) \longleftrightarrow S(g)$  drgań typu  $u$ , ale natężenie odpowiednich przejść wibronowych powinno być bardzo małe.

Dla ustalenia symetrii drgań zidentyfikowanych w widmach absorpcji i luminescencji cząsteczki 4,10-DACH zbadano widmo ramanowskie tego związku, określając stopień depolaryzacji pasm. Do pomiarów polaryzacji użyto roztworu 4,10-DACH w benzenie. Zarejestrowano także widmo ramanowskie polikrystalicznej próbki badanego związku (rys. 25), co pozwoliło stwierdzić, które pasma w widmie roztworu są zniekształcone przez częściowe nakładanie się pasm ramanowskiego widma benzenu.

W tabeli XXVIII (czwarta kolumna) podano częstości pasm ramanowskich odpowiadające częstościom drgań podstawowych zidentyfikowanym w trakcie analizy kwaziliniiowych widm elektronowych 4,10-DACH. Jak widać, wszystkie drgania aktywne w widmach elektronowych są także aktywne w widmie ramanowskim, a więc są typu "g". Stopień depolaryzacji poszczególnych pasm świadczy, niemal we wszystkich wypadkach, że są to drgania pełnosymetryczne ( $a_g$ ). Warunki doświadczalne nie pozwoliły stwierdzić tego bezpośrednio dla drgań  $1125\text{ cm}^{-1}$  (pasma słabe, rozmyte) oraz  $1570$  i  $1600\text{ cm}^{-1}$  (natężenie pasm zniekształcone przez nakładanie się pasm widma ramanowskiego benzenu). Jednakże należy zauważyć, że drgania o zbliżonych częstościach występujące w widmach ramanowskich wielopiersścieniowych węglowodorów, należą do szkieletowych drgań pełnosymetrycznych.

Wydaje się więc, że emisja  $T_1 \longrightarrow S_0$  4,10-DACH następuje na skutek mechanizmu bezpośredniego sprzężenia spinowo-orbitalnego. Z pewnością nie przejawiają się w zbadanym widmie niepiłaskie drgania zginające C-H, charakterystyczne dla widm fosforescencji policyklicznych 1,4-dwuazyn [24, 41, 57, 83].

Jak podkreślono w § 1 niniejszego rozdziału w widmach podczerwonych 4,10-DACH badanych w [64], a otrzymanych również w trakcie niniejszej pracy, występuje silne pasmo  $770\text{ cm}^{-1}$  które należy przypisać wachlarzowym niepiłaskim drganiom atomów H trzech sąsiadujących ze sobą grup C-H w pierścieniach heterocyklicznych cząsteczki 4,10-DACH [64]. Jest to jednak drganie należące do modów "u". Obecność dość silnych przejść wibronowych z udziałem drgań typu "u" w zbadanych widmach elektronowych nie można wytłumaczyć żadnym rozsądnym mechanizmem sprzężeń. Zresztą drgania o częstości około  $770\text{ cm}^{-1}$  jest charakterystyczne także dla widm emisyjnych chryzenu [96], którego cząsteczka ma wyłącznie pierścienie karbocykliczne. Dlatego można twierdzić, że obserwowana w widmach elektronowych 4,10-DACH częstość  $777\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiu  $780\text{ cm}^{-1}$  ( $a_g$ ) zidentyfikowanemu w widmie ramanowskim tej cząsteczki, nie zaś drgania  $770\text{ cm}^{-1}$  ( $a_u$ ) aktywnemu w widmie podczerwonym.

Z analiz wibracyjnych zbadanych widm wynika, że częstości drgań podstawowych cząsteczki w stanach  $S_0$ ,  $S_1$  i  $T_1$  mają wartości bardzo zbliżone (tabela XXVIII).

W widmach nie zaobserwowano żadnych dłuższych progresji, za wyjątkiem, być może progresji drgania  $293\text{ cm}^{-1}$  w widmie fluorescencji (tabela XXVII) i fosforescencji (tabela XXX). Wydaje się więc, że geometria cząsteczki w stanach wzbudzonych  $S_1$  i  $T_1$  nie różni się w istotny sposób od jej geometrii w stanie podstawowym.



## ROZDZIAŁ VII. Podsumowanie wyników i wnioski końcowe

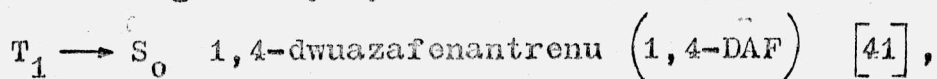
1. Opisano po raz pierwszy własności luminescencyjne trzech benzo[h]naftyrydyn (-BN).
2. Otrzymano kwaziliniowe widma przejść  $S_1(\pi, \pi^*) \leftrightarrow S_0$  i  $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$  1,6- i 4,6-BN oraz przejścia  $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$  1,5-BN. Przeprowadzono analizy wibracyjne tych widm i wyznaczono częstości przejawiających się w nich drgań podstawowych stanów  $S_0$  i  $S_1$ .
3. Silnie zaburzoną strukturę wibronową widma absorpcji 1,5-BN objaśniono sprzężeniem wibronowym pomiędzy wzbudzonymi stanami  $S_1(n, \pi^*)$  i  $S_2(\pi, \pi^*)$  tej cząsteczki. Brak fluorescencji 1,5-BN jest spowodowany przede wszystkim bardzo szybko konwersją interkombinacyjną  $S_1(n, \pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi, \pi^*)$ , o czym świadczy też silna fosforescencja tego związku.
4. Występowanie drgań niepiaskich ( $a''$ ) aktywnych w przejściu  $T_1 \rightarrow S_0$  dostarczyło dowodów na istnienie w cząsteczkach BN sprzężenia wibronowo-spinowo-orbitalnego drugiego rzędu z udziałem stanów typu  $(n, \pi^*)$ .
5. Zmierzono czasy życia fosforescencji badanych benzo[h]naftyrydyn w środowiskach polarnych i niepolarnych, w 77K.
6. Uzyskano i zanalizowano kwaziliniowe widma absorpcji i luminescencji 5,12-dwiazatrójfenylenu (-DAT). Luminescencja tej cząsteczki związana jest, także w środowisku niepolarnym, z przejściami  $\pi^* \rightarrow \pi$ .

7. Udowodniono, że w mechanizmie fosforescencji 5,12-DAT istotną rolę odgrywa sprzężenie wibronowo-spinowo-orbitalne drugiego rzędu, najprawdopodobniej z udziałem pośrednich stanów  $^1(n, \pi^*) B_2$  albo  $^3(n, \pi^*) A_2$ .  
W związku z tym w widmie fosforescencji aktywne są drgania niepiłaskie ( $b_2$ ).
8. Otrzymano kwaziliniowe widma absorpcji i luminescencji 4,10-dwuazachryzenu (-DACH) i przeprowadzono analizy wibracyjne tych widm; fluorescencja 4,10-DACH nie była dotąd opisana w literaturze.
9. Udowodniono, że w widmach elektronowych 4,10-DACH, także w widmie fosforescencji, przejawiają się wyłącznie drgania pełnosymetryczne ( $a_g$ ). Prowadzi to do wniosku, że za fosforescencję odpowiedzialne jest w tym wypadku bezpośrednio sprzężenie spinowo-orbitalne pierwszego rzędu, najprawdopodobniej przede wszystkim z najniższym stanem  $^1(n, \pi^*)$ .
10. Stwierdzono ścisłe podobieństwo widm 4,10-DACH i chryzenu; dotyczy ono zarówno energii najniższych stanów wzbudzonych jak i struktury oscylacyjnej widm elektronowych.

Porównanie własności luminescencyjnych i widm elektronowych dwuazyn zbadanych w niniejszej pracy z innymi izomerycznymi związkami prowadzi do następujących wniosków:

1. Wszystkie opisane w literaturze dwuazapochodne fenantrenu (oprócz 5,6-DAF, por. niżej) wykazują fosforescencję związaną z przejściem  $^3(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$ .

a/ Wśród drgań aktywnych w kwaziliniowych widmach emisji



fenantrolin FEN [35] i zbadanych w niniejszej pracy benzo[h]naftyrydyn (BN) jest wiele o podobnych (ale nie identycznych) częstościach przejawiających się też w widmie fosforescencji fenantrenu [35]. Wynoszą one około 400, 605, 1400 i 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Występują też w omawianych widmach drgania charakterystyczne dla wachlarzowych niepiaskich drgań atomów H dwóch sąsiadujących ze sobą grup C-H bądź trzech takich grup, wynoszące 866  $\text{cm}^{-1}$  w widmie 1,4-DAF, 807-824  $\text{cm}^{-1}$  w widmach FEN i 829-835  $\text{cm}^{-1}$  w widmach BN, co wskazuje na istotną rolę sprzężenia wibronowo-spinowo-orbitalnego drugiego rzędu z udziałem stanów  $n, \pi^*$  w mechanizmie fosforescencji.

b/ Nie fluoryzują te DAF, których najniższym stanem singletowym jest stan  $^1(n, \pi^*)^*$ . Zgodnie z tym, wśród dwuazyn zawierających atomy N w jednym pierścieniu nie fluoryzuje 2,3- i 3,4-DAF, nawet w mieszaninie eter-etanol [40], a z benzo[h]naftyrydyn - 1,5-BN. Wśród fenantrolin nie fluoryzuje w n-alkanach 1,10-FEN [35], jednak w [35] nie określono natury stanu  $S_1$  w takich rozpuszczalnikach.

W kwaziliniowych widmach fluorescencji DAF należących do punktowej grupy symetrii  $C_s$  są aktywne wyłącznie drgania pełnosymetryczne.

---

\*) Wyjątek stanowi 5,6-DAF [35]. Ze względu na szczególne własności luminescencyjne tego związku nie ujęto go w porównaniach.

Jedynie w DAF należących do punktowej grupy  $C_{2v}$  (4,7-FEN) aktywne są także drgania niepełnosymetryczne, ale spolaryzowane w płaszczyźnie cząsteczki [35].

c/ Struktura wib-ronowa kwaziliniowych widm absorpcji

$S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$  1,4-DAF [41], 1,7- i 4,7-FEN [35] oraz 1,6- i 4,6-BN w matrycach n-alkanowych wykazuje charakterystyczne rozmycie rozpoczynające się średnio około  $1500\text{ cm}^{-1}$  od przejścia czysto elektronowego, co związane jest zapewne z silnym sprzężeniem pomiędzy stanem  $S_1$  i drugim wzbudzonym stanem singletowym. Jest to zarówno w wypadku 1,4-DAF [41] jak i BN, a także - jak się wydaje - i w wypadku FEN stan  $^1(n, \pi^*)$ .

Charakterystyczne, że w widmach pierwszego przejścia absorpcyjnego silnie fluoryzujących 1,8- i 1,9-FEN rozmycie struktury następuje dopiero w pobliżu  $3000\text{ cm}^{-1}$  od przejść 0-0 [35]. Wydaje się to potwierdzać rozważania podane w rozdziale IV § 2.3, punkty 5° i 6° niniejszej rozprawy.

2. Interesujące wydaje się porównanie, pod niektórymi względami przedstawionych tu wyników badań 5,12-DAT z wynikami opublikowanych uprzednio badań trójfenylenu (T) [56] i 1,4-dwuazatrójfenylenu (1,4-DAT) [56, 57, 61], a po części i 1-azatrójfenylenu (1-AT) [88, 102].

a/ Obniżenie punktowej grupy symetrii cząsteczki  $T(D_{3h})$

do  $C_{2v}$  (5,12- i 1,4-DAT) bądź  $C_s$  (1-AT) powoduje we wszystkich wypadkach charakterystyczne zmiany względnego rozkładu natężeń w widmach, związane ze zdjęciem zakazu

przejścia ze względów symetrii zarówno w widmach  $S_1 \leftrightarrow S_0$  jak i  $T_1 \rightarrow S_0$ : linie przejść 0-0 i drgań peknosymetrycznych stają się przez to silne.

- b/ W widmach fosforescencji 5,12-DAT i 1,4-DAT przejawiają się silnie pasma wibronowe związane z wachlarzowymi, niepełskimi drganiami atomów H w pierścieniach (pierścieniu) zawierających atomy azotu (odpowiednio 798 i  $863 \text{ cm}^{-1}$ ). Pojawienie się tych drgań świadczy o istotnej roli sprzężeń wibronowo-spinowo-orbitalnych drugiego rzędu w mechanizmie fosforescencji wymienionych związków. W widmie fosforescencji 1-AT drgań tego typu nie zidentyfikowano.
- c/ Czasy życia fosforescencji omawianych połączeń w matrycach n-alkanowych, w 77K wynoszą (w s) T- 14.3 [103], 1-AT - około 10.0 [102], 5.12-DAT - 4,6, 1,4-DAT - około 1.0 [58, 60]. Dla azatrójjfenylenów kolejność tych wartości odpowiada jakościowo malejącym odstępom energetycznym pomiędzy najniższym stanem singletowym  $n, \pi^*$  i fosforyzującym stanem  $T_1(\pi, \pi^*)$ , tym samym też pomiędzy stanem  $T_1(\pi, \pi^*)$  a najbliższym doń stanem  $T(n, \pi^*)$ . Świadczy to, wraz z efektem podkreślonym w punkcie (b), o roli wzbudzonych stanów  $n, \pi^*$  w mechanizmie fosforescencji azapochodnych trójjfenylenu. Najskądziej odzwierciedla się ten wpływ, jak widać, w przypadku 1-AT; w cząsteczce tego związku, w odróżnieniu od pozostałych, nie tylko pierwszy stan singletowy  $n, \pi^*$  lecz i pierwszy stan trypletowy  $n, \pi^*$  ma energię znacznie wyższą od stanu  $S_1(\pi, \pi^*)$  [102].

- d/ W widmie fluorescencji 1,4-DAT występuje progresja nie-  
płaskiego drgania atomów wodoru (ok.  $860\text{ cm}^{-1}$ ) [57],  
co wskazuje na niepłaskie zniekształcenie cząsteczki  
w stanie  $S_1(\pi, \pi^*)$  na skutek silnych oddziaływań ze  
stanem  $S_2(n, \pi^*)$  o nieznacznie tylko większej energii  
[59]. W badanym w mojej pracy widmie fluorescencji  
5,12-DAT nie wykryto podobnej anomalii; należy sądzić  
że cząsteczka tego związku w stanie  $S_1(\pi, \pi^*)$  pozostaje  
płaska. Jest to związane ze znacznie większym, niż  
w cząsteczce 1,4-DAT, odstępem energetycznym pomiędzy  
stanem  $S_1(\pi, \pi^*)$  i najniższym singletem  $n, \pi^*$ .
3. Różnice pomiędzy strukturą widm, energią niższych stanów  
elektronowych  $\pi, \pi^*$  i własnościami luminescencyjnymi są w  
wypadku obryzenu [96] i 4,10-DACH szczególnie małe, mniej-  
sze niż w innych zbadanych dotąd wielopierscieniowych dwu-  
azynach. Jest to też, jak się wydaje, jedyna zbadana dotąd  
dwuazyna, w widmie fosforescencji, której nie przejawiają  
się drgania niepłaskie, świadczące o sprzężeniach wibrono-  
wo-spinowo-orbitalnych z udziałem stanów  $n, \pi^*$ . Wiąże się  
to zapewne z faktem, że jest to dość wyjątkowa wielopiers-  
cieniowa dwuazyna, w której stany  $n, \pi^*$  mają na tyle wysokie  
energije, że nawet najniższy stan trypletowy  $n, \pi^*$  ulokowany  
jest powyżej stanu  $S_1(\pi, \pi^*)$ ; spośród wielopierscieniowych  
monoazyn podobne jakościowo własności i układ poziomów  
energetycznych wykazuje 1-AT (por. punkt 2).

LITERATURA

- [1] G.N. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., 66, 2100(1944)
- [2] H.C. Longuet-Higgins, C.A. Coulson, J. Chem. Soc., 911(1949)
- [3] N. Mataga, K. Nishimoto, Z. physik.Chem. N.F., 13, 140(1957);  
ibid. 18, 285(1958); Bull.Chem. Soc.Japan, 31, 463(1958)
- [4] L. Goodman, R.W.Harrel, J.Chem.Phys., 30, 1131(1959)
- [5] R.W. Harrel, Ph. D. Dissertation, Florida State University,  
1959
- [6] R.M. Hochstrasser, J. Chem. Phys., 36, 1808(1962)
- [7] P.Loustauneau, G. Nouchi, A. Rousset, Compt. Rend., 257,  
2928(1963)
- [8] S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kasha, J. Chem. Phys., 40, 507  
(1964)
- [9] H. W. Offen, E.H. Park, J. Chem. Phys., 34, 1848(1965)
- [10] K. Kummer, H. Zimmerman, Ber. Bunsenges., 71, 1119(1967)
- [11] R.H. Clarke, R.M. Hochstrasser, J. Chem. Phys., 47, 1915  
(1967)
- [12] R.M. Hochstrasser, C. Marzacco, J. Chem. Phys., 49, 971  
(1968)
- [13] A. Grabowska, Chem. Phys. Letters, 1, 113(1967)
- [14] A. Grabowska, B. Pakuła, Proc. Intern. Conf. on Luminescence,  
Budapest 1966(1968)str. 368
- [15] A. Grabowska, B. Pakuła, Photochem. Photobiol., 9, 339(1969)
- [16] T.G.Pavlopoulos, J. Chem. Phys., 51, 2936 (1969)
- [17] D.A.Antheunis, J. Schmidt, J.H. Van der Waals, Chem. Phys.  
Letters, 6, 255(1970)
- [18] S.M. Japar, E.W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc., 93, 4140  
(1971)



- 72 -
- [19] I. Hiroyashi, T. Hoshi, T. Masamoto, J. Shiraishi, Y. Tanizaki, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 75, 441(1971)
  - [20] N. Mikami, J. Mol. Spectroscopy, 37, 147(1971)
  - [21] N. Mikami, M. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 992(1972)
  - [22] K. Ikegami, N. Mikami, M. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1076(1973)
  - [23] Y. Hirata, I. Tanaka, Chem. Phys. Letters, 43, 568(1976)
  - [24] N. Kanamaru, B.C. Lim. J. Chem. Phys., 65, 4055 (1976);  
ibid. 62, 3252(1975)
  - [25] G.M. Badger, J.S. Walker, J. Chem. Soc., 122(1956)
  - [26] E. Lippert, W. Lüdler, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Brügge, J. Seibold-Blankenstein, Angew. Chemie, 73, 695(1961)
  - [27] E. Lippert, W. Voss, Z. physik. Chem. N.F., 31, 321(1962)
  - [28] R.M. Hochstrasser, C. Marzacco, J. Chem. Phys., 45, 4681 (1966)
  - [29] H. Rau, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 72, 408(1968)
  - [30] H. Dewey, S.G. Hadley, Chem. Phys. Letters, 12, 57(1971)
  - [31] J.F. Corbett, P.F. Holt, A.N. Hughes, J. Chem. Soc., 1363 (1961); ibid. 1812(1962)
  - [32] H. Baba, C. Mugiya, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 13(1970)
  - [33] H. Rau, H. Bisle, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 77, 281 (1973)
  - [34] J. R. Bonner, P.R. Nott, B.K. Selinger, Aust. J. Chem., 27, 1613(1974)
  - [35] H. Basara, Praca doktorska, Wrocław, 1975
  - [36] N. Shimakura, Y. Fujimura, T. Nakajima, Chem. Phys., 19, 155(1977)
  - [37] H. Gropper, F. Dörr, Ber. Bunsenges., 67, 46(1963)
  - [38] F. Dörr, H. Gropper, N. Mika, Ber. Bunsenges., 67, 202(1963)
  - [39] H.-H. Perkampus, T. Bluhm, J.V. Knop, Spectrochim. Acta, 28A, 2179(1972)

- [40] T. Bluhm, H.-H. Perkampus, J.V. Knop, Ber. Bunsenges., 76, 1251 (1972)
- [41] K. Brenner, Z. Ruziewicz, Materiały II OKL, Toruń 1974, cz. A, Luminescencja Substancji Organicznych, Inst. Fizyki UMK Toruń, 1974, str. 17
- [42] H.-H. Perkampus, H. Kühler, Z. Elektrochem., 64, 365 (1960)
- [43] H.-H. Perkampus, A. Knop, J.V. Knop, Z. Naturforschg, 23a, 840 (1968); Z. Naturforschg, 23a, 849 (1968)
- [44] H.-H. Perkampus, W. Rother, Spectrochim. Acta, 30A, 597 (1974)
- [45] R.N. Nurmuchamietow, Usp. Chimii, 36, 1629 (1967)
- [46] A. Grabowska, B. Pakuła, J. Panciř, Photochem. Photobiol., 10, 415 (1969)
- [47] A. Sucharda-Sobezyk, L. Sobezyk, J. Młochowski, A. Koll. Ann. Soc. Chim. Polonorum, 48, 1265 (1974)
- [48] A. Chodkowska, Z.R. Grabowski, Chem. Phys. Letters, 24, 11 (1974)
- [49] A. Chodkowska, Uniwersytet A. Mickiewicza, Poznań, Wydz. Mat.Fiz.Chem. [Pr], ser. fiz., 1975, 19, 165 (C.A. 85 (1976) 1582)
- [50] A. Bergman, R. Kraig, F. Kummer, W. Seifert, H. Zimmerman, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 75, 564 (1971)
- [51] W. Ludwig, L. Herforth, Z. Naturforschg, 16b, 638 (1961)
- [52] N.A. Kudriacewa, Z.U. Puszarewa, E.P. Darienko, Mat. 4-th Uralsk. Sowieszcz. po Spektroskopii, Swierdłowsk, 1963 (1965) p. 205 (C.A. 64 (1966) 19367e)
- [53] Z. Ruziewicz, K. Brenner, Symposium Fotochemie, 7-9 Dezember 1976, Merseburg /DDR, Kurzreferate, Sektion Chemie, p. 37; XIII European Congress on Molecular Spectroscopy, Wrocław, Poland, Sept. 12-16, 1977, Abstract No. 291

- [54] K. Brenner, Informacja prywatna
- [55] F. Dörr, H. Gropper, Ber. Bunsenges., 67, 193(1963)
- [56] Z. Ruziewicz, Zesz. Nauk. Polit. Wrocł., Chemia, 14, 1 (1966); Proc. Int. Conf. on Luminescence, Budapest 1966 (1968) str. 363
- [57] H. Chojnacki, A. Olszowski, Z. Ruziewicz, J. Mol. Structure, 5, 1 (1970)
- [58] Z. Ruziewicz, J. F. Timofeyewa, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math. Astronom. Phys., 19, 1135 (1971)
- [59] E.C. Lim, Y.H. Li, Chem. Phys. Letters, 4, 25 (1969);  
E.C. Lim, R. Li, Y.H. Li, J. Chem. Phys., 50, 4925 (1969)
- [60] H. Bulska, Praca doktorska, Warszawa, 1974
- [61] H. Bulska, A. Chodkowska, A. Grabowska, B. Pakuła, J. Slanina, J. Luminescence, 10, 39 (1975)
- [62] A. Chodkowska, A. Grabowska, J. Herbich, Chem. Phys. Letters, 51, 365 (1977)
- [63] J.A. Baltrop, K. E. MacPhee, J. Chem. Soc., 638 (1952)
- [64] S.V. Niekrasow, A.V. Elcow, Żur. Org. Chimii, 7, 188 (1971)
- [65] W. Śliwa, Prace Nauk. Inst. Chemii Org. i Fiz. Politechniki Wrocł., Ser. Studia i Materiały, 13(8), 1 (1978)
- [66] J. Młochowski, W. Śliwa, L. Achremowicz, Roczn. Chemii, 48, 787 (1974)
- [67] D. J. Morantz, T.E. Martin, Trans. Faraday Soc., 65, 665 (1969)
- [68] C.A. Parker, "Photoluminescence of Solution, (tł. ros.) MIR, Moskwa, 1972
- [69] A. Kowski, "Metody badań fotoluminescencji roztworów", WSP Gdańsk, Gdańsk, 1967
- [70] M. Nakamizo, T. Matsueda, J. Mol. Spectrosc., 27, 450 (1968)

- [71] A. Lewanowicz, M. Cizio, Raport nr 35, Politechnika Wrocł., Wrocław, 1973
- [72] E.W. Szpolski, Usp. Fiz. Nauk, 71, 215 (1960); ibid. 77, 321 (1962); ibid. 80, 255 (1963)
- [73] G. Fischer, Chem. Phys., 4, 62 (1974)
- [74] R. Li, E.C. Lim, J. Chem. Phys., 57, 605 (1972)
- [75] P.M. Saari, T.B. Tamm, Izv. AN SSSR, ser. fiz., 39, 2321 (1975)
- [76] P.A. Tieplakow, Opt. i Spiektrosk., 15, 645 (1963)
- [77] G. Fisher, J. Mol. Spectroscopy, 49, 201 (1974)
- [78] A. Bree, F.G. Solven, V.V.B. Vilkoš, J. Mol. Spectroscopy, 44, 298 (1972)
- [79] J.A. Merritt, R.J. Pirkle, J. Mol. Spectroscopy, 35, 251 (1970)
- [80] J.S. Ham, J. Chem. Phys., 21, 756 (1953)
- [81] E.A. Korotajewa, T.M. Naumowa, Opt. i Spiektrosk., 42, 911 (1977)
- [82] T.N. Bołotnikowa, T.M. Naumowa, F.I. Gurow, B.G. Kazaczkow, Opt. i Spiektrosk., 42, 911 (1977)
- [83] E.C. Lim, J.M.H. Yu, J. Chem. Phys., 49, 3878 (1968)
- [84] P. Płotnikow, Opt. i Spiektrosk., 23, 39 (1967)
- [85] D.N. Szigorin, Žur. fiz. chimii, 44, 2681 (1970)
- [86] C.A. Parker, T.A. Joyce, Trans. Faraday Soc., 62, 2785 (1966)
- [87] W.A. Butlar, D.M. Grebienszczikow, Trudy I Mieźwuzowej Konferencji Pedagogicznych Institutow po Spiektroskopii i Radiofizikie, Moskwa 1965, cz. I. Spiektroskopia, s. 24
- [88] Z. Ruziewicz, A. Olszowski, H. Chojnacki, Acta Phys. Polon., 34, 801 (1968)

- [89] G.G. Giachino, D.R. Kearns, J. Chem. Phys., 53, 3886 (1970)
- [90] V. Schettino, J. Mol. Spectroscopy, 34, 78 (1970)
- [91] M.P. Groenwege, Spectrochim. Acta, Suppl. (1957), Proc. S.C.I. VI Amsterdam, 579.
- [92] S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, "Molecular Spectroscopy of the Triplet State" (tł. ros.), Izd. MIR, Moskwa 1972
- [93] K. Shibata, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 187 (1951)
- [94] E. Clar, "Policyclic Hydrocarbons" t.1., s.240 (tł. ros.); Moskwa, 1971
- [95] H. Bulska, A. Chodkowska, A. Grabowska, Chem. Phys. Letters, 12, 508 (1972)
- [96] A. Olszowski, Z. Kubiak, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astronom. Phys., 23, 641, 921 (1975)
- [97] T.N. Bołotnikowa, O.F. Elnikowa, Opt. i Spiektrosk., 36, 895 (1974)
- [98] A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, J. Lipiński, Acta. Phys. Polon., A53, 263 (1978)
- [99] R. Li, E.C. Lim, J. Chem. Phys., 57, 605 (1972)
- [100] S.K. Lower, M.A. El-Sayed, Chem. Rev., 66, 199 (1966)
- [101] R.M. Hochstrasser, "Molecular aspects of symmetry", W.A. Benjamin Inc., N. York, 1966
- [102] Z. Ruziewicz, H. Głuchowska, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astronom. Phys., 16, 153 (1968);
- [103] D.M. Grebienszczikow, N.A. Kowriżnych, S.A. Kozłow, Opt. Spiektrosk., 31, 733 (1971).

# DODATEK

W wypadku zaników wykładniczych, obserwowanych przy dostatecznie niskich stężeniach roztworów badanych substancji, wartość czasu życia fosforescencji  $\tau_{ph}$  obliczano numerycznie, analizując 20 niezależnych pomiarów.

Użytą metodę obliczeń można scharakteryzować następująco:

Zakładamy, że fosforescencja podlega wykładniczemu prawu zaniku, to jest że

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (1)$$

gdzie  $I(t)$  oznacza natężenie fosforescencji w chwili  $t$  po odcięciu światła wzbudzającego,  $I_0$  - natężenie fosforescencji w momencie przzerwania wzbudzenia,  $\tau$  - czas życia fosforescencji.

Z doświadczenia znane są takie wartości

$$\hat{I}_0, \hat{I}_1, \dots, \hat{I}_n \quad (2)$$

że jest

$$\hat{I}_k \approx I(k \cdot \Delta t) \quad (k=0, 1, \dots, n).$$

Wartości występujących w (1) parametrów  $I_0$  i  $\tau$  wyznaczamy z warunku, żeby wyrażenie

$$F(I_0, \tau) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{k=0}^n \ln^2 \frac{\hat{I}_k}{I(k \cdot \Delta t)}$$

miało najmniejszą wartość. Otrzymujemy następujące wzory:

$$\tau = \Delta t (n+1) (n+2) / 6 \sum_{k=0}^n \left(1 - \frac{2k}{n}\right) \ln \hat{I}_k ,$$

$$I_0 = \exp \left[ \Delta t \cdot n / 2\tau + \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^n \ln \hat{I}_k \right] .$$

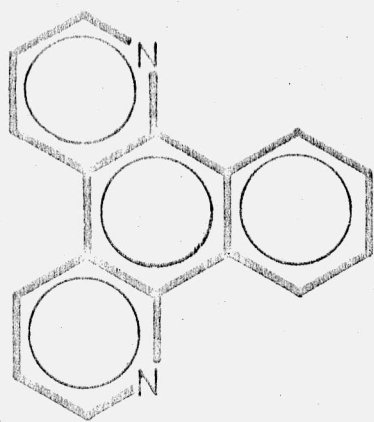
Powyższe rachunki odnoszą się do pojedynczego pomiaru (2). Po obliczeniu w podany sposób wartości  $\tau$  odpowiednio dla pierwszego, drugiego, ..., p-tego pomiaru otrzymamy p przybliżeń  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_p$  parametru  $\tau$ . Przy naturalnych założeniach (niezależność pomiarów, rozkład normalny błędów pomiarów) wartość średnia

$$\bar{\tau} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \tau_i$$

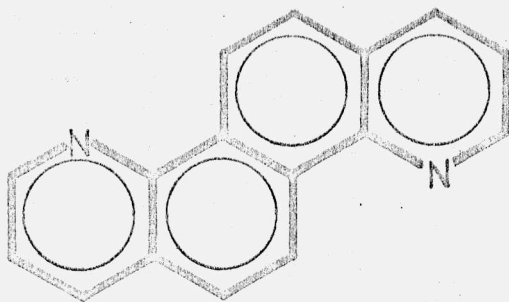
przybliży dokładną wartość z błędem bezwzględnym nie większym niż

$$3 \left[ \frac{1}{p(p-1)} \left( \sum_{i=1}^p \tau_i^2 - p \bar{\tau}^2 \right) \right]^{1/2} .$$

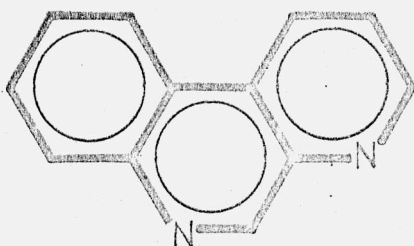




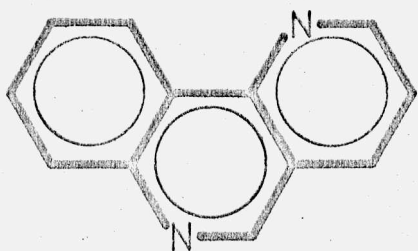
5,12-DAT



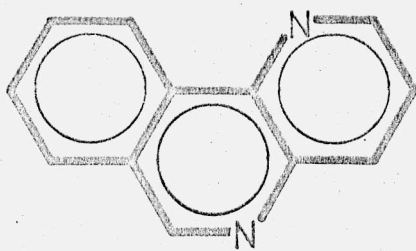
4,10-DACH



c) 4,6-BN

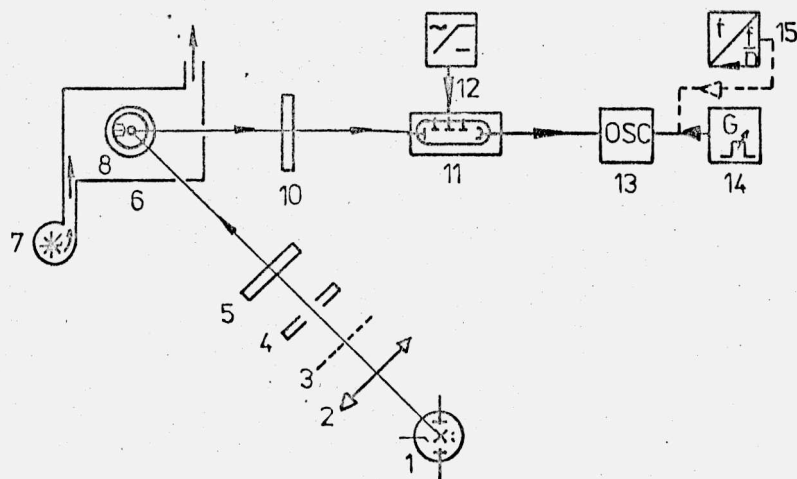


b) 1,6-BN



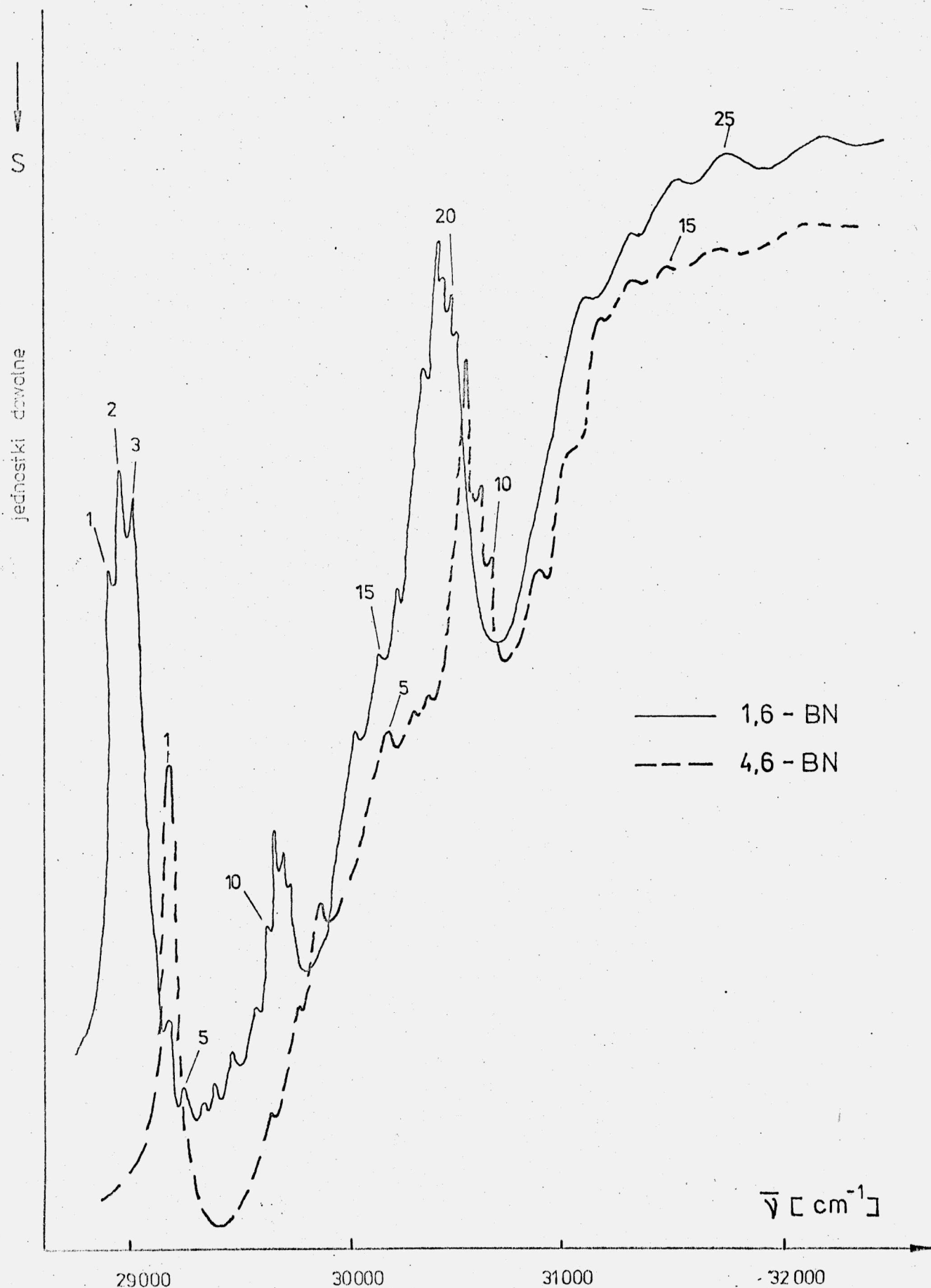
a) 1,5-BN

BENZO CH NAFTYRYDYN :



Rys.2. Schemat blokowy urządzenia rejestrującego krzywe gaśnięcia fosforescencji

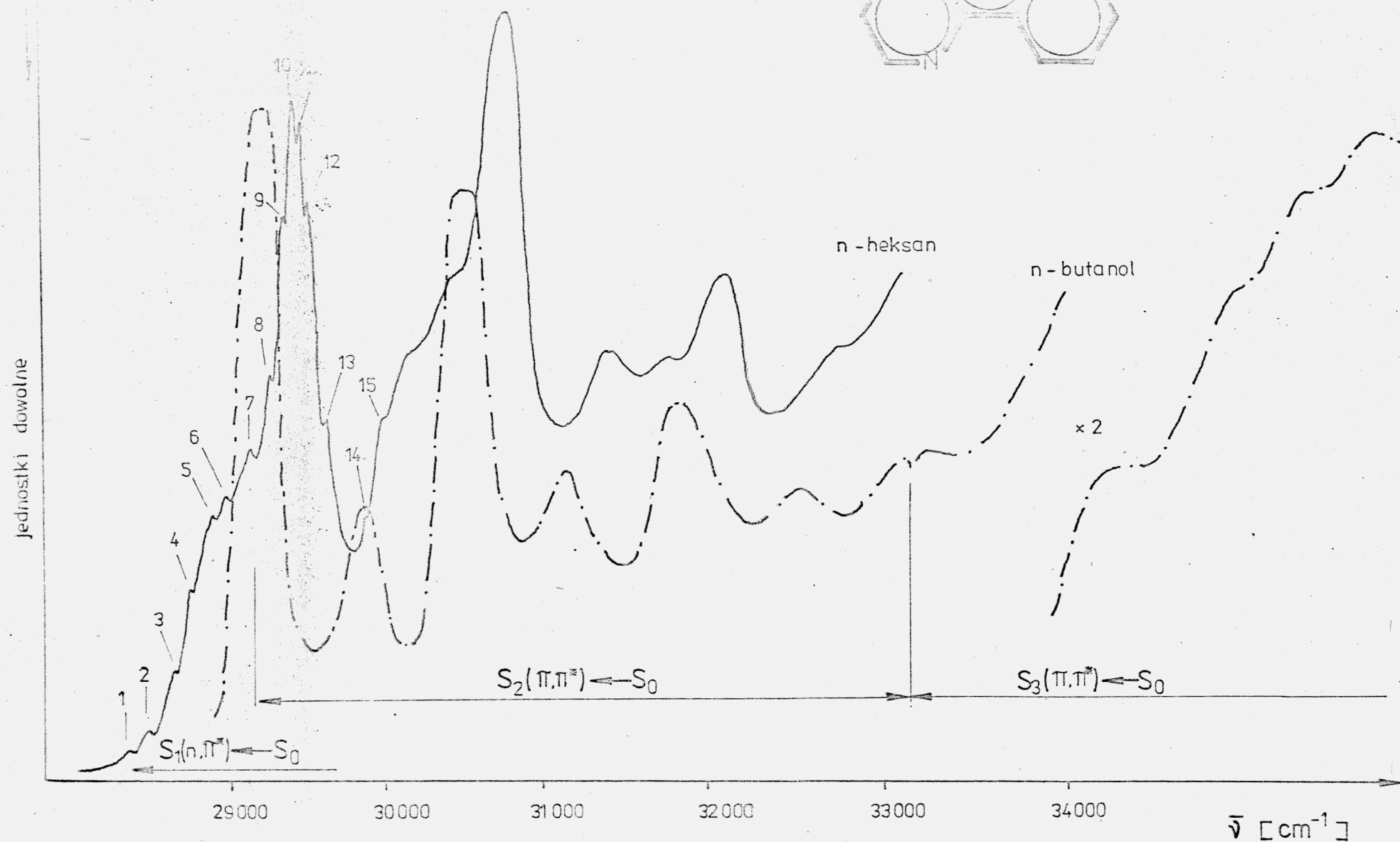
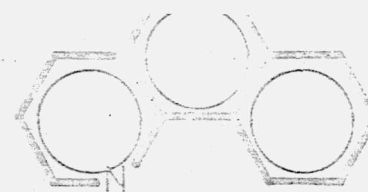
- 1- Wysokociśnieniowa lampa rtęciowa HBO 200 W
- 2- Soczewka kwarcowa
- 3- Przysłona siatkowa
- 4- Migawka fotograficzna
- 5- Filtr szklany wyosabiający z promieniowania lampy rtęciowej długość fali światła wzbudzającego fosforescencję
- 6- Światłoszczelna komora pomiarowa
- 7- Dmuchawa
- 8- Kwarcowe naczynie Dewara
- 9- Cylindryczna kuweta kwarcowa
- 10- Filtr szklany przepuszczający jedynie światło fosforescencji
- 11- Fotopowielacz M 12 FC 52 A prod. NRD
- 12- Zasilacz wysokiego napięcia ZWN 2,5 kV
- 13- Oscylograf pętlicowy N - 115 prod. ZSSR
- 14- Generator funkcyjny małych częstotliwości GF-65
- 15- Powielacz obniżacz częstotliwości PDM-2



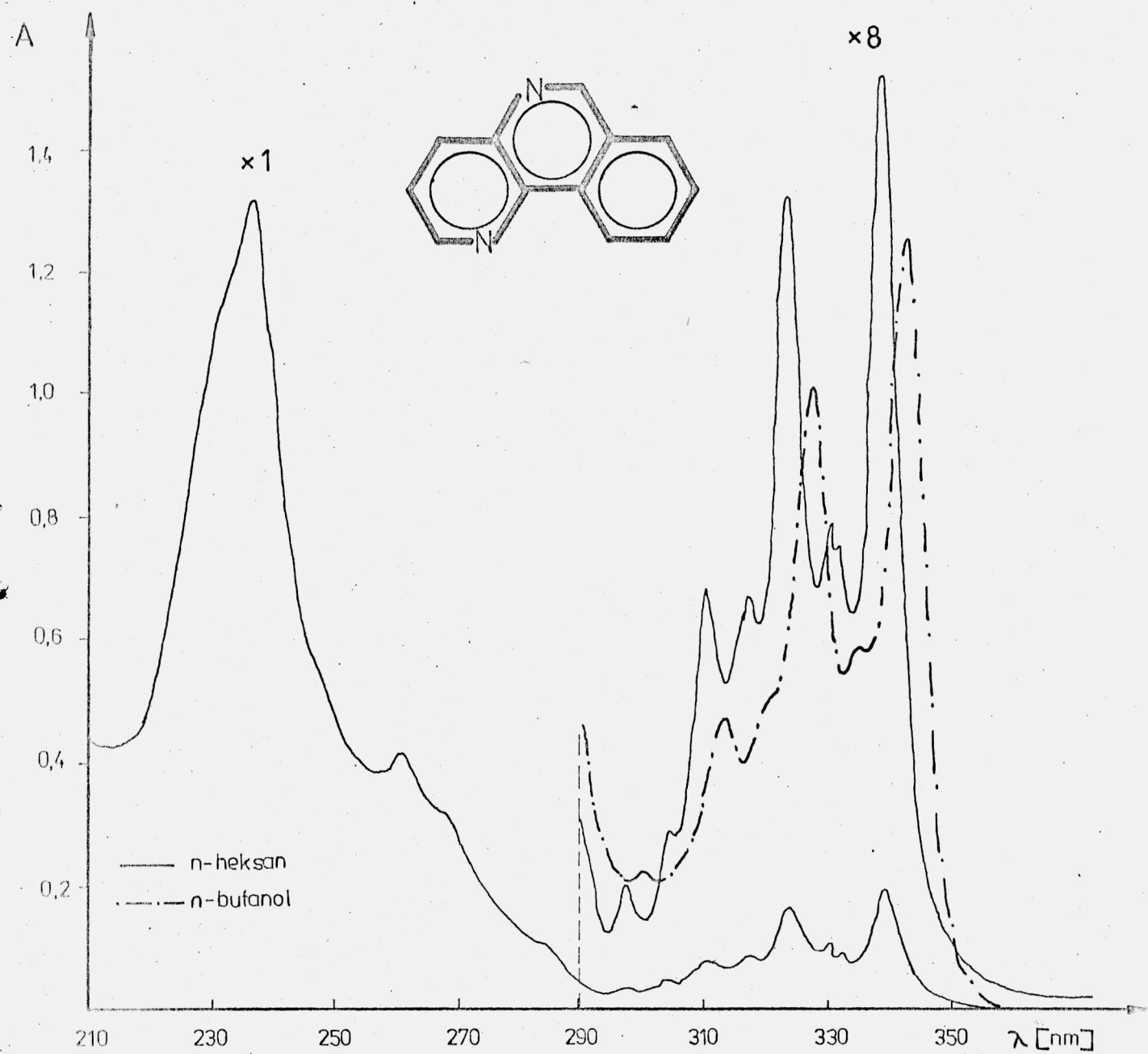
Rys. 3. Krzywe mikrofotometryczne widm absorpcji

$S_1(\pi_0\pi^*) \leftarrow S_0$  1,6- i 4,6-benzo [h] naftyrydyny

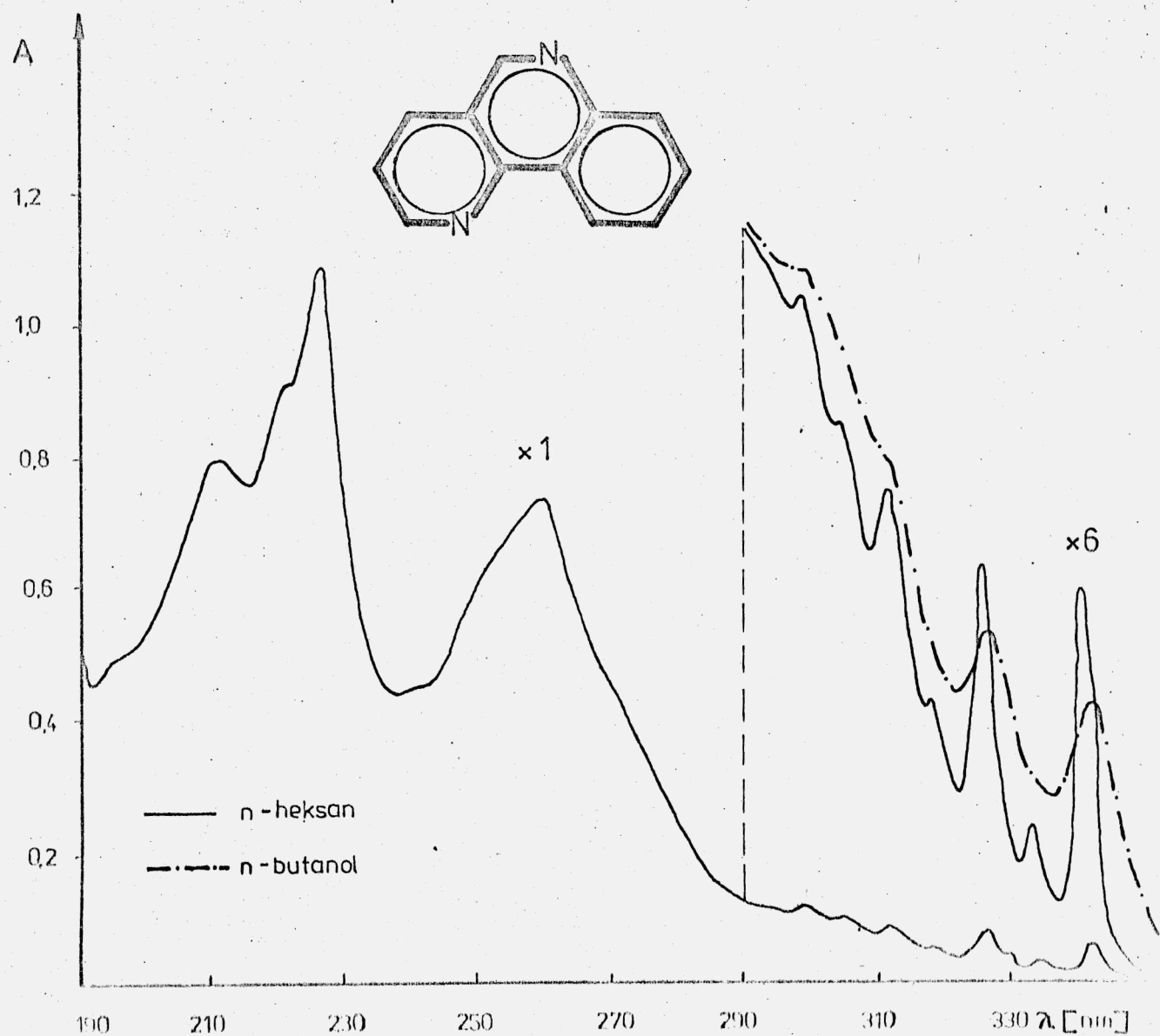
w n-heksanie



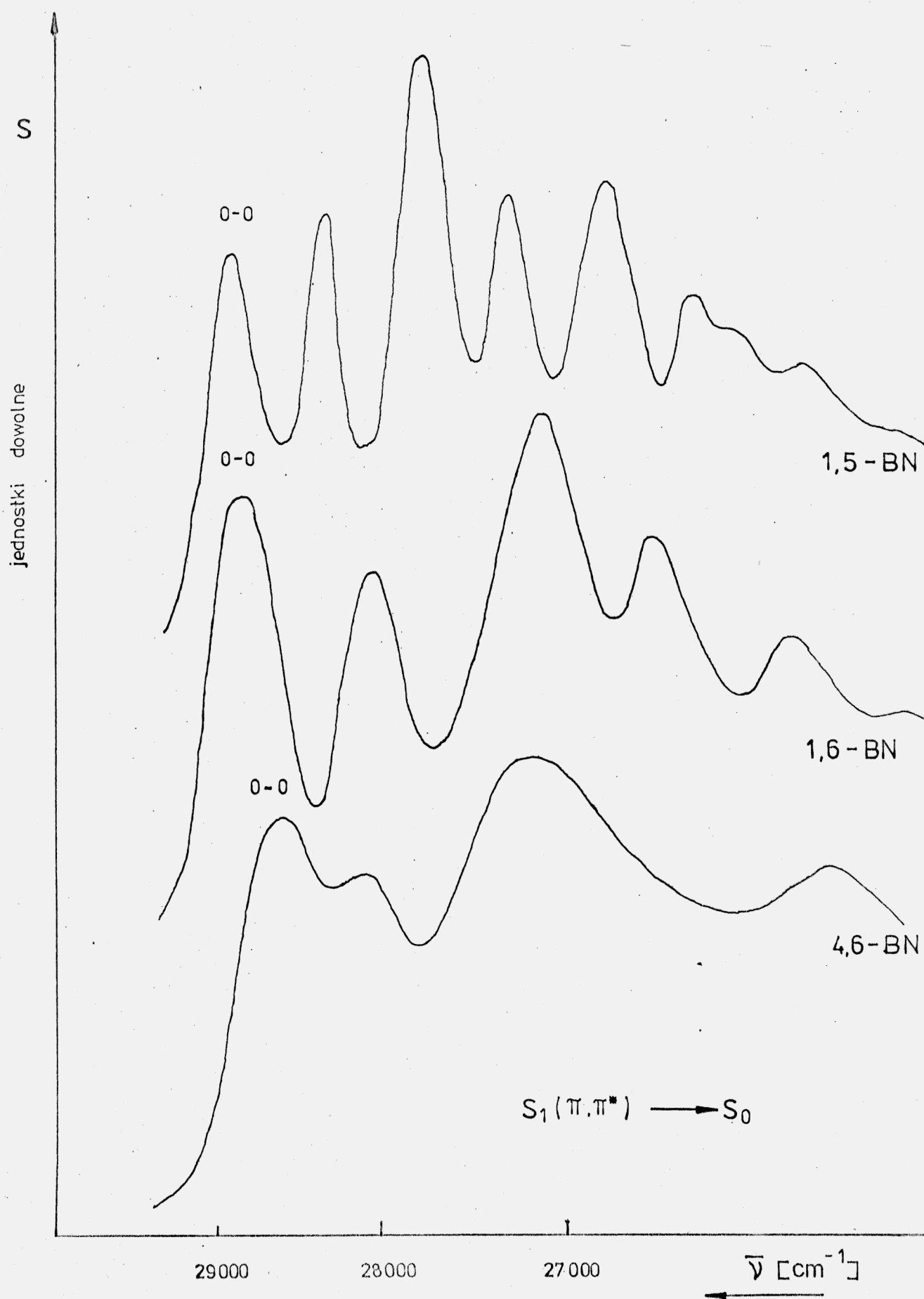
Rys.4. Krzywe mikrofotometryczne widma absorpcyjnego 1,5-BN w n-butanolu i w n-heksanie  
 /  $c = 10^{-4}$  M, 77 K /



Rys. 5 a. Widmo absorpcyjne ciekłych n-heksanowych i n-butanolowych roztworów 1,5-benzo[h]naftyrydyny



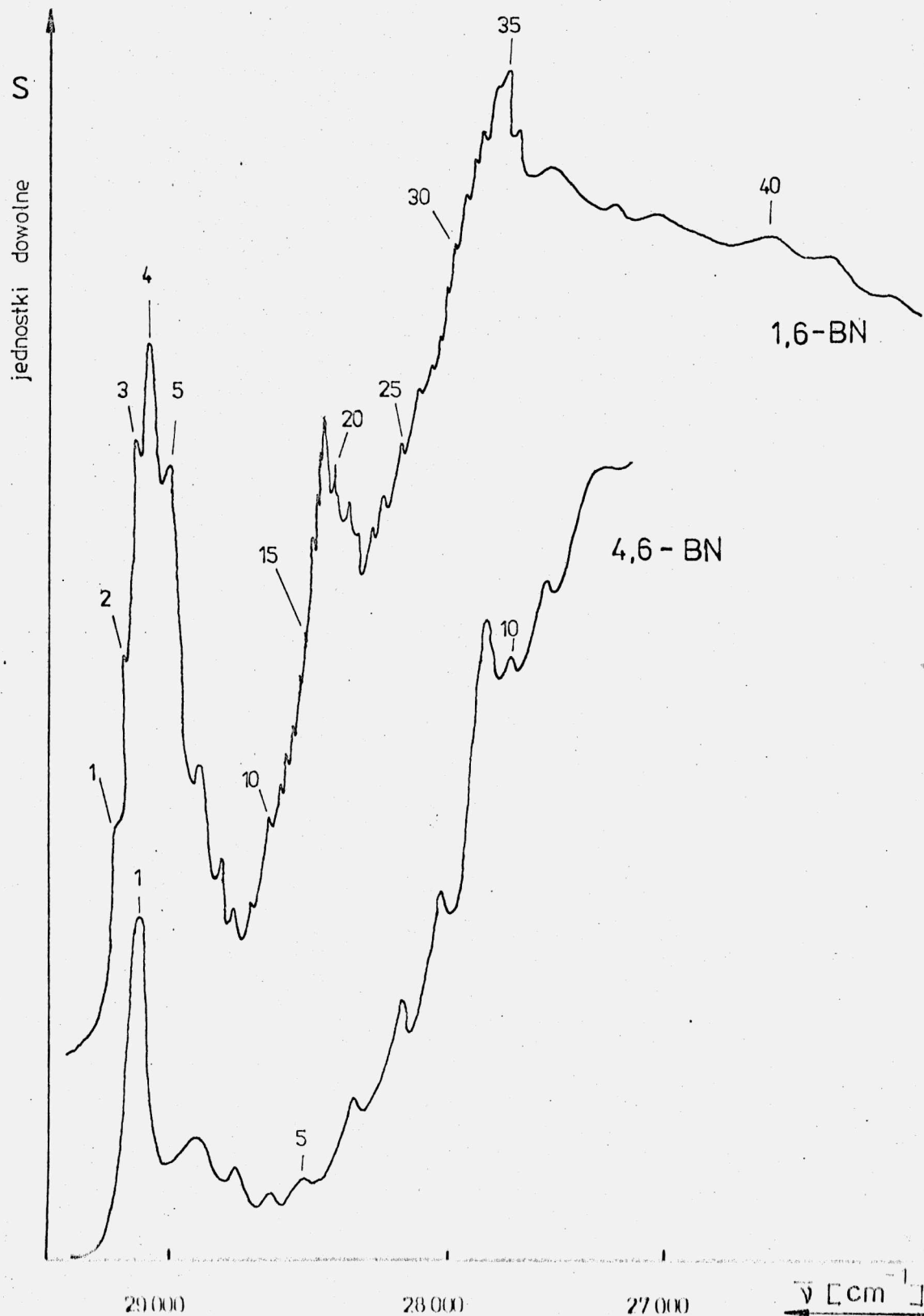
Rys.5 b . Widmo absorpcyjne w zakresie nadfioletu ciekłych  
roztworów 1,6-benzo [h] naftyrydyny



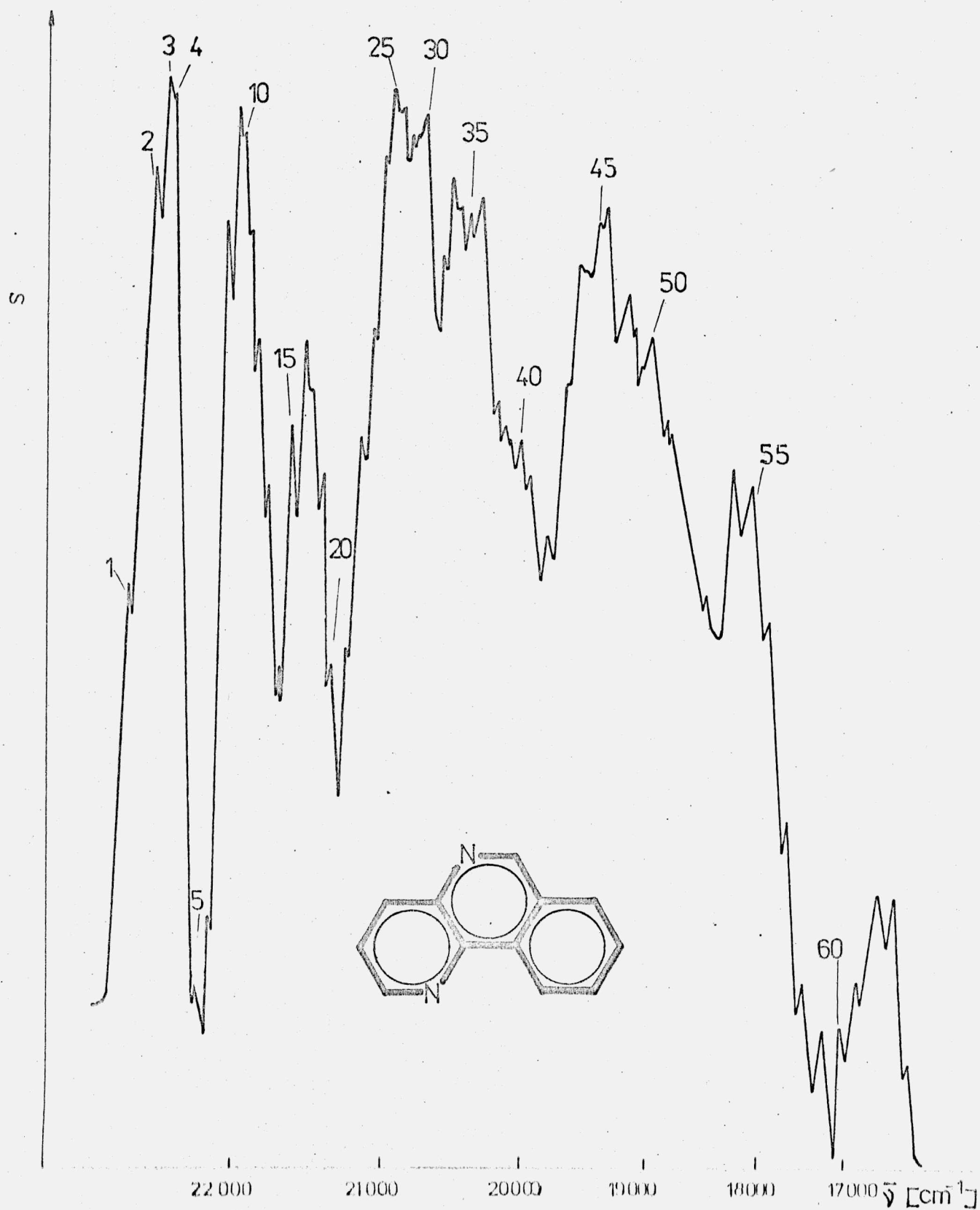
Rys.6. Krzywe mikrofotometryczne widm fluorescencji badanych benzo [h] naftyrydyn w zamrożonym n-butanolu

/ emisja  $S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$  /

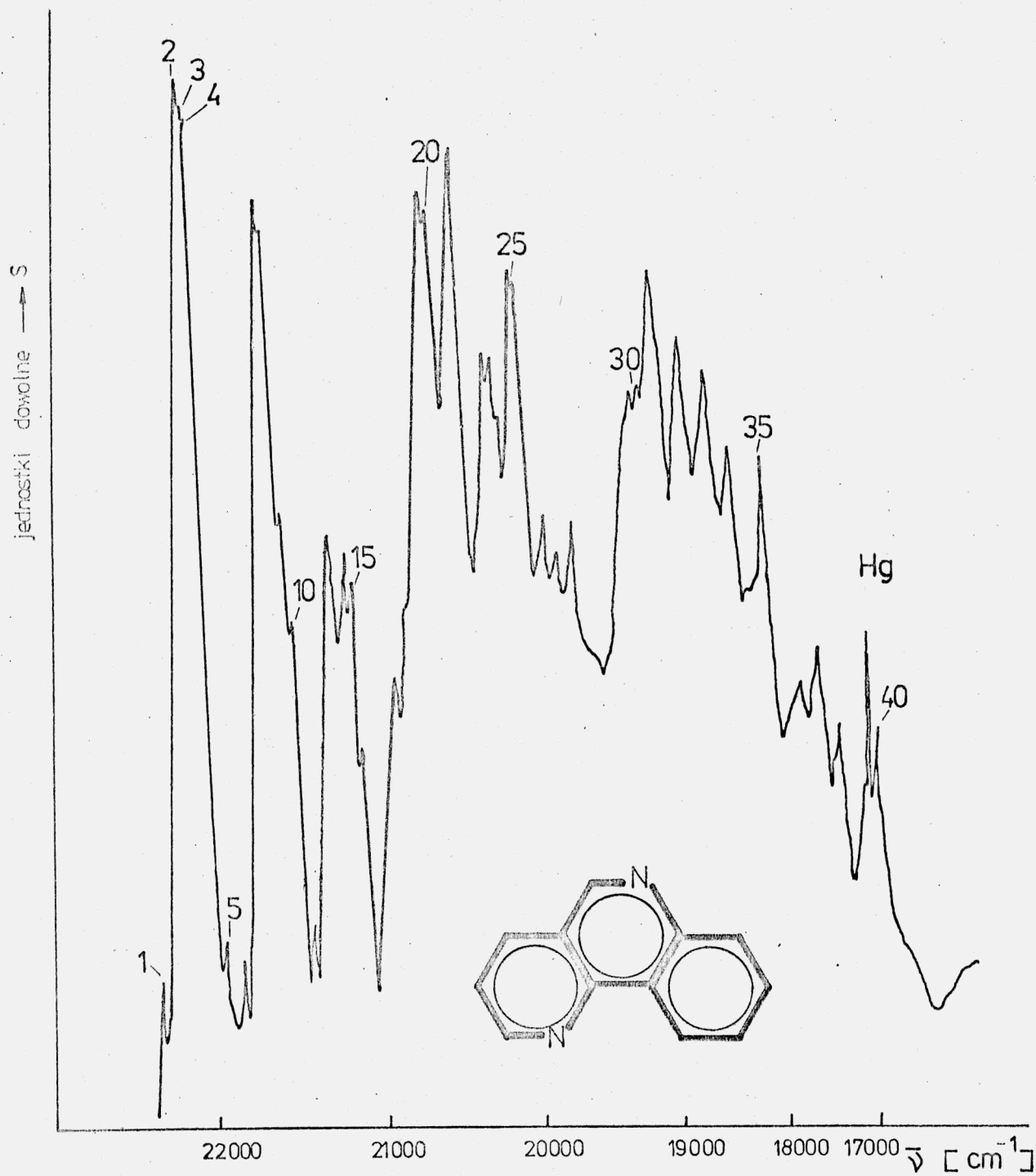




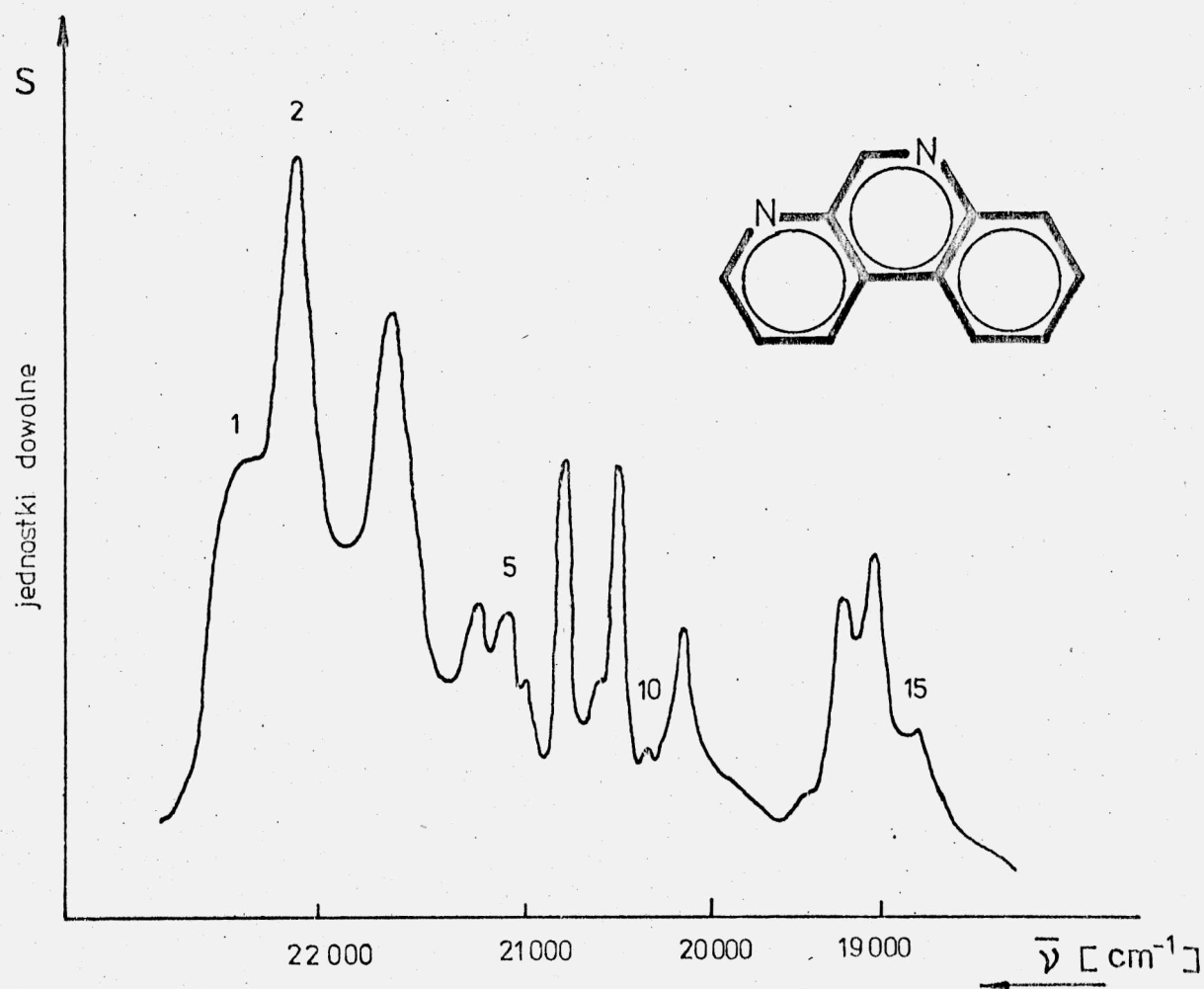
Rys.7. Krzywe mikrofotometryczne widm fluorescencji  
 1,6- i 4,6-benzo [h] naftyrydyny w n-heksanie  
 /  $T = 77 \text{ K}$ ,  $c = 10^{-4} \text{ M}$  /



Rys. 8 a. Krzywa mikrofotometryczna widma fosforescencji  
 1,5-benzo [h] naftyrydyny w n-heksanie  
 /  $T = 77 \text{ K}$ ,  $c = 10^{-4} \text{ M}$  /

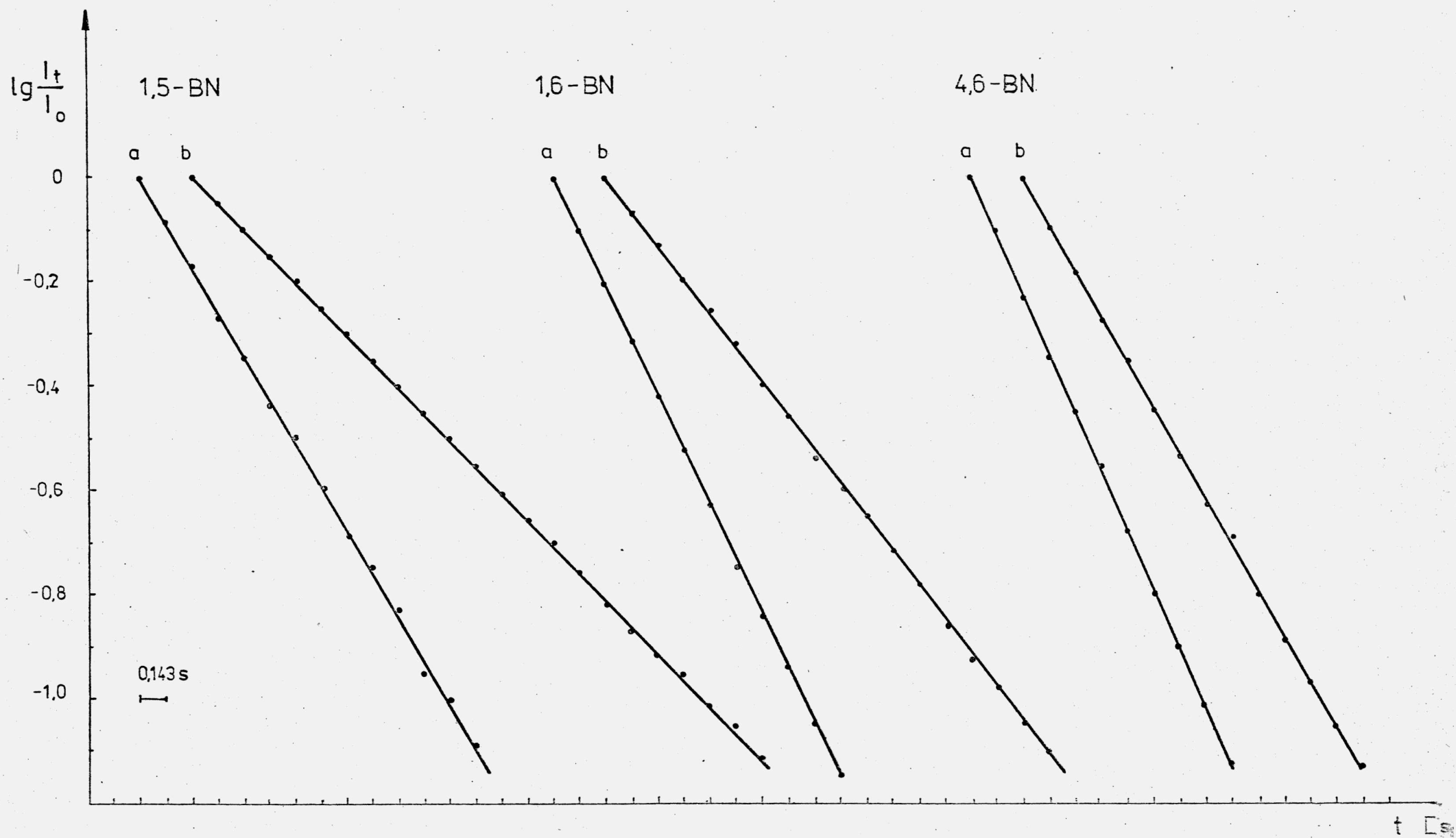


Rys. 8 b. Krzywa mikrofotometryczna widma fosforescencji  
 $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$  w zamrożonym n-heksanie  
 /  $T = 77 \text{ K}$ ,  $c = 10^{-4} \text{ M}$  /

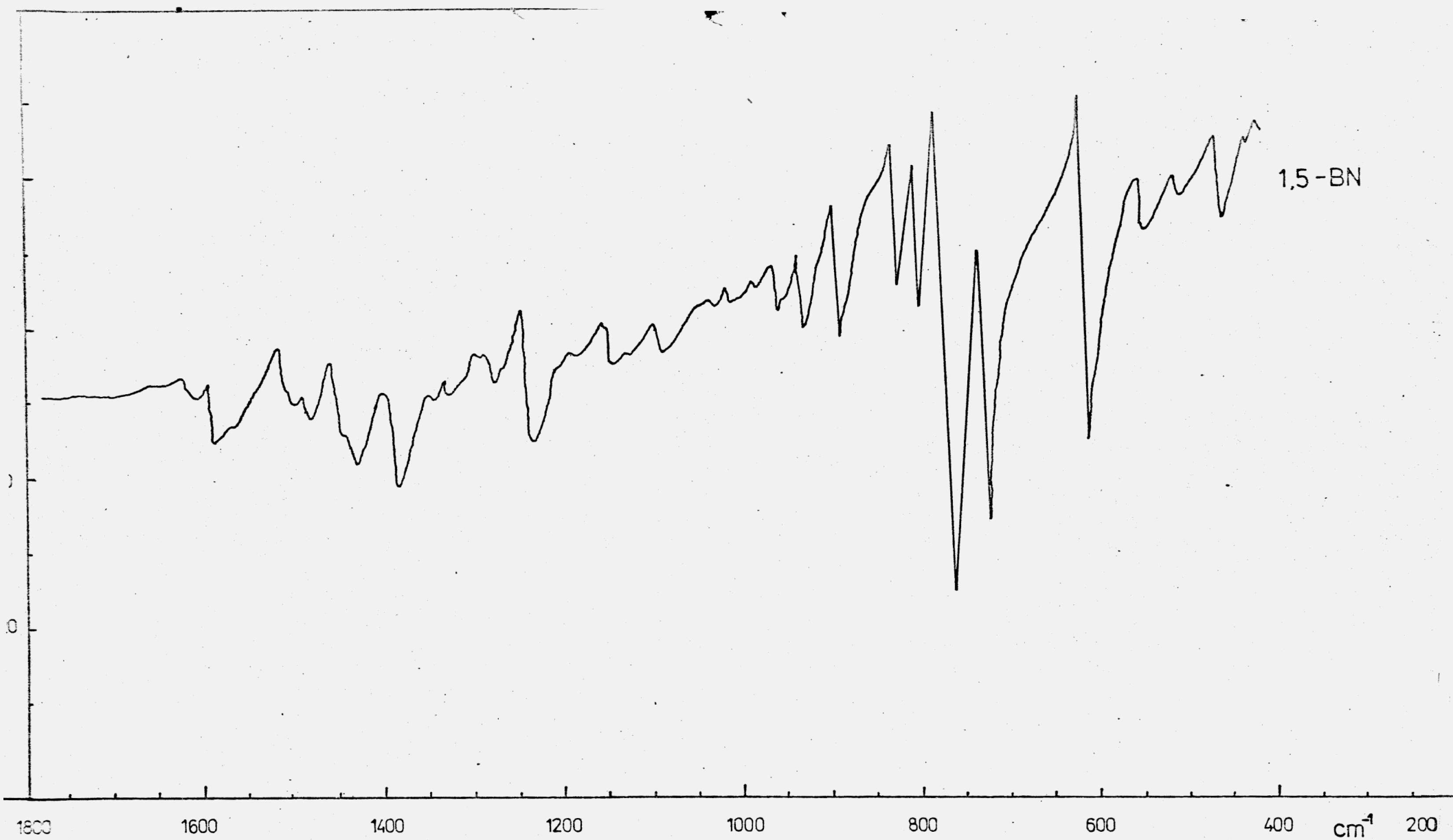


Rys.8 c. Krzywa mikrofotometryczna widma fosforescencji 4,6-benzo [h] naftyrydyny w n-heksanie

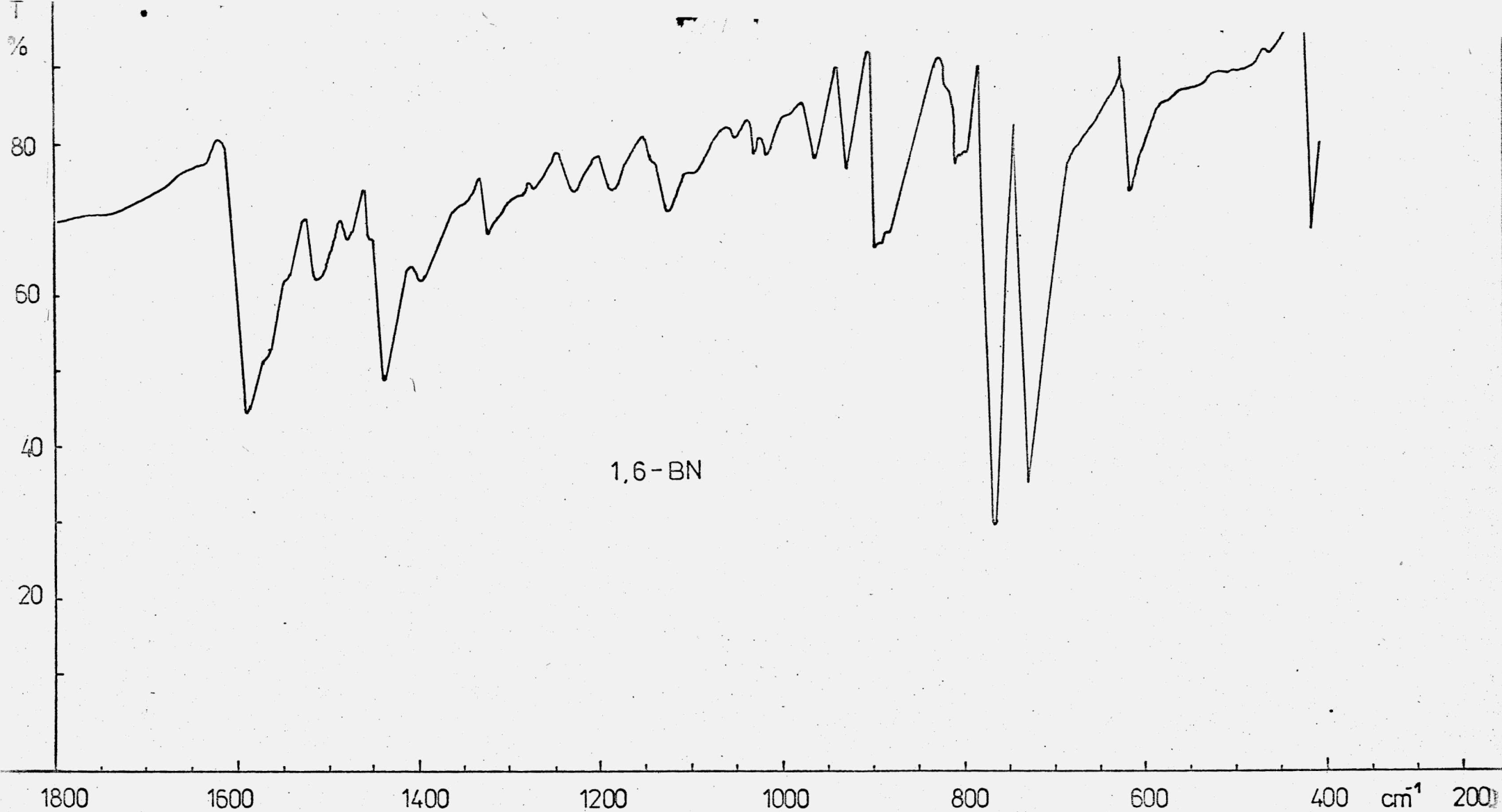
/  $T = 77 \text{ K}$ ,  $c = 10^{-4} \text{ M}$  /



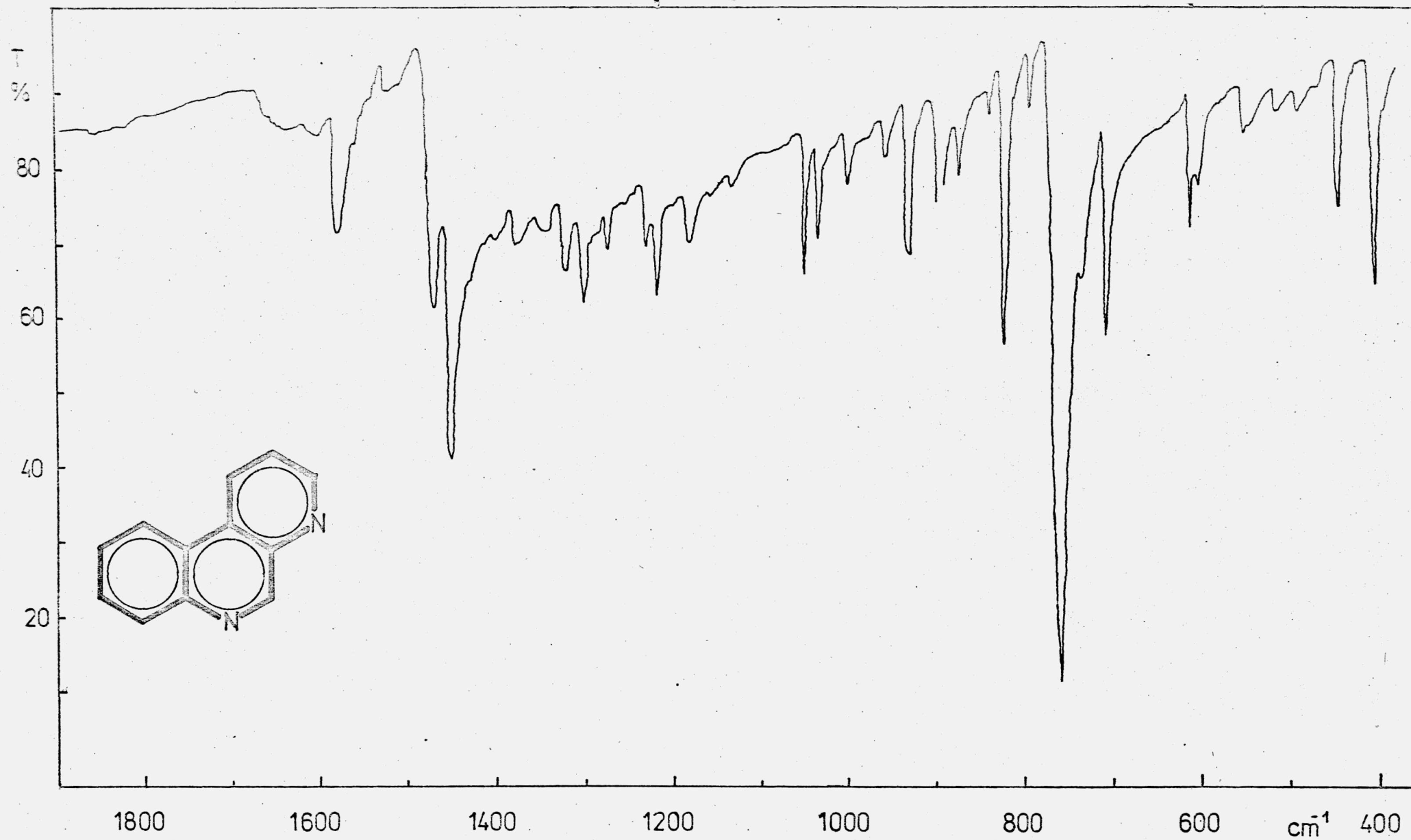
Rys. 9. Krzywe gaśnięcia fosforescencji benzo[h]naftyrydyn;  
 a - roztwory w n-heksanie, b - roztwory w n-butanolu



Rys. 10 a. Widmo podczerwone 1,5-benzo[h]naftyrydyny sprasowanej w tabletce KBr

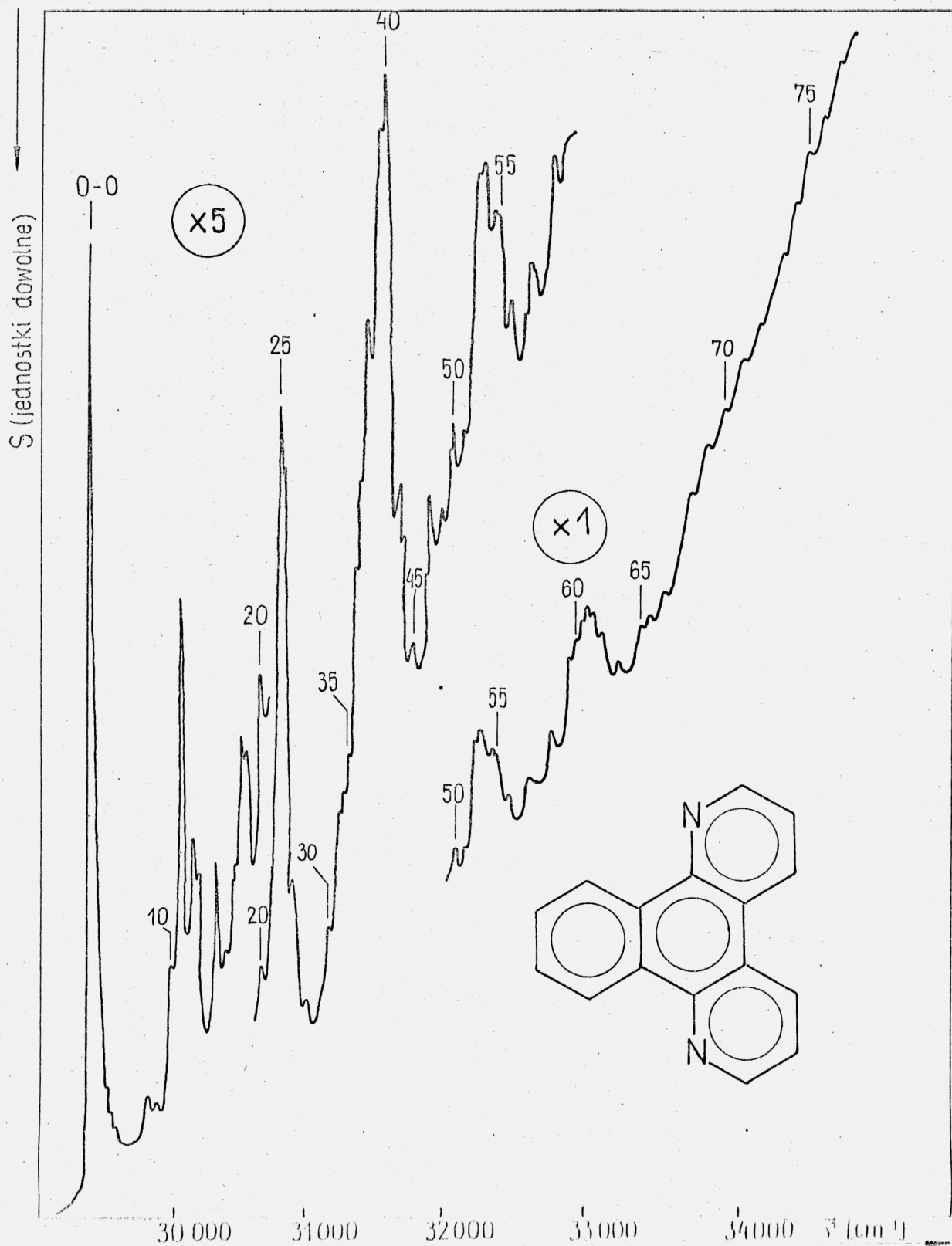


Rys. 10 b. Widmo podczerwone 1,6-benzo[h]naftyrydyny sprasowanej w tabletkę KBr

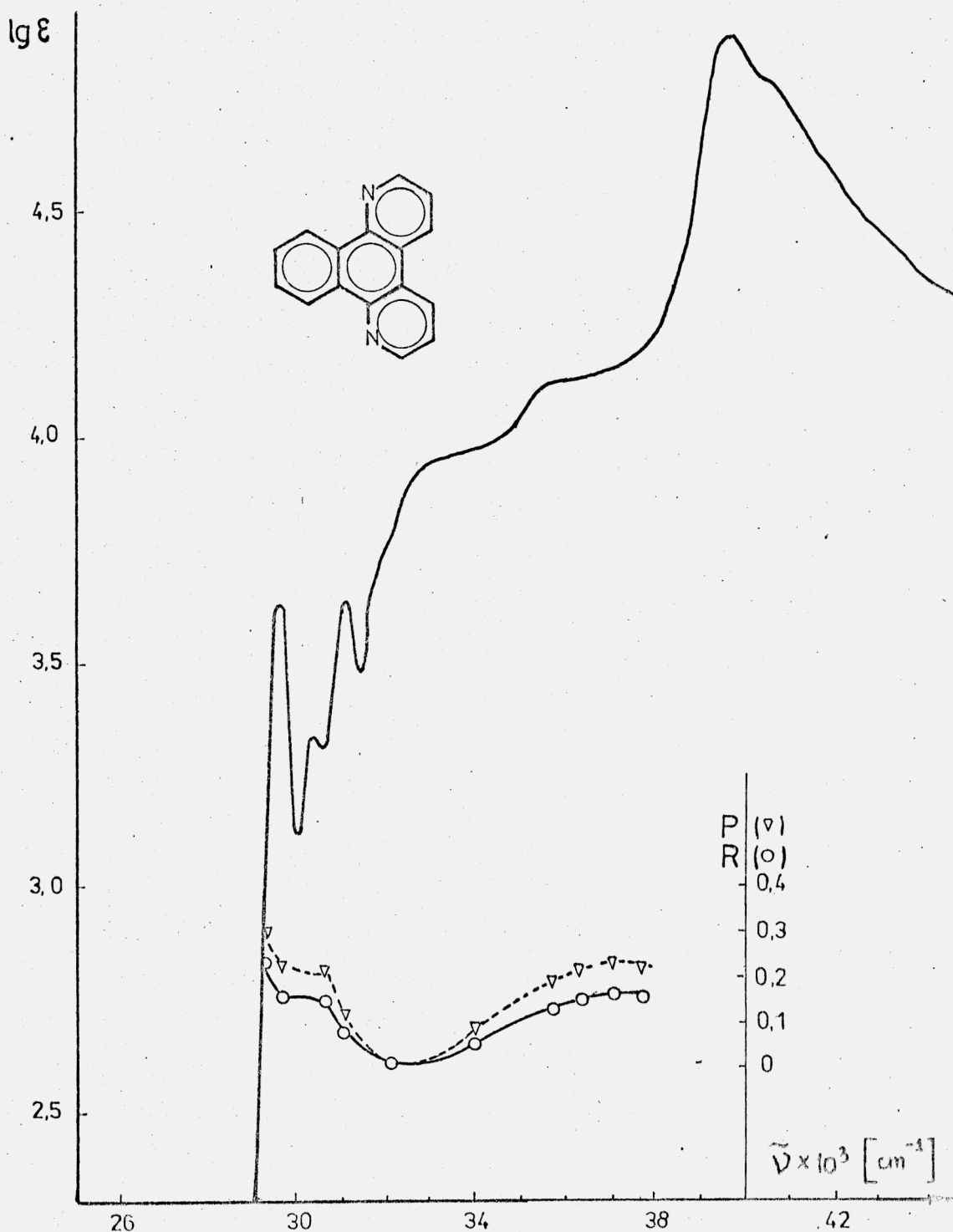


Rys. 10 c. Widmo podczerwone 4,6-benzo[h]naftyrydyny sprasowanej w tablecie KBr

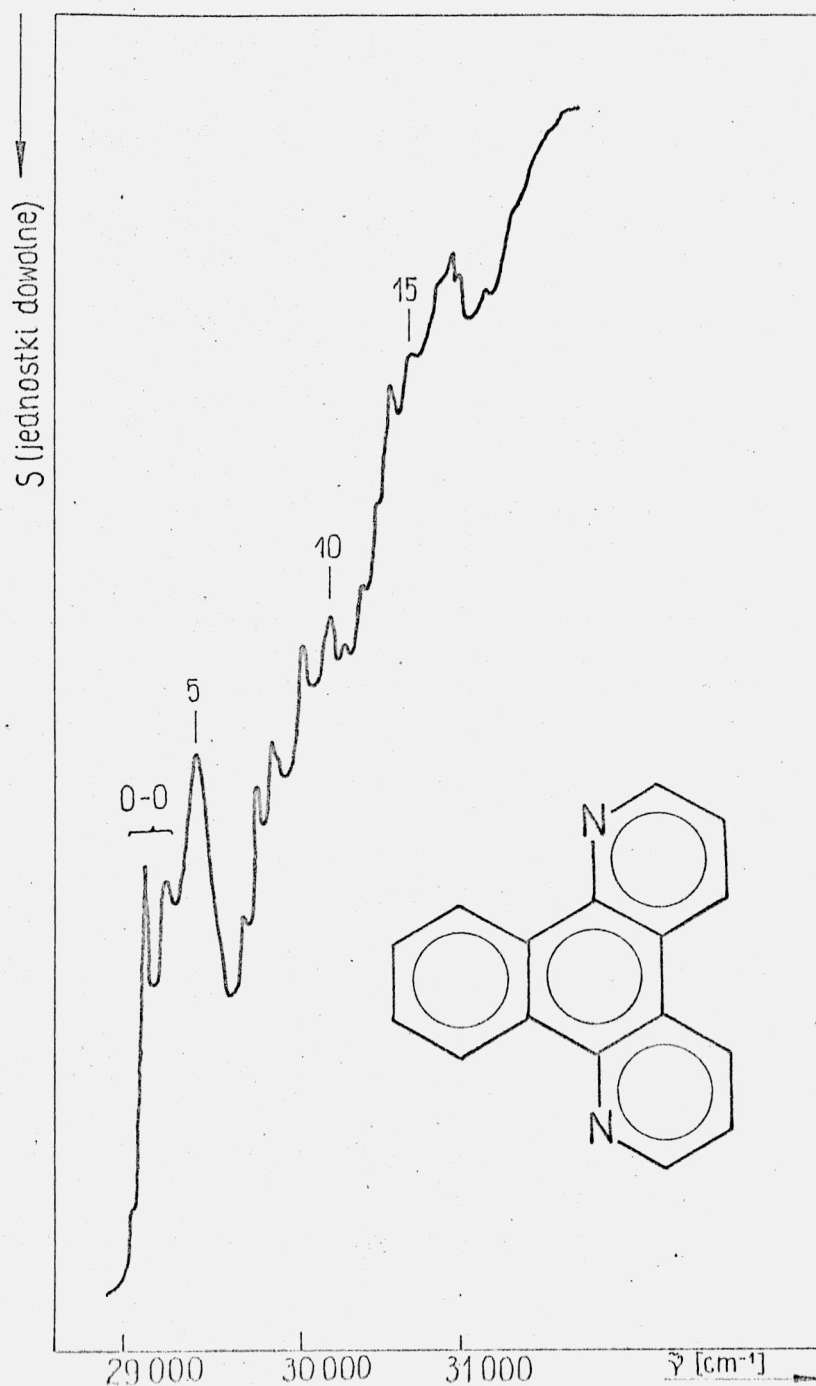




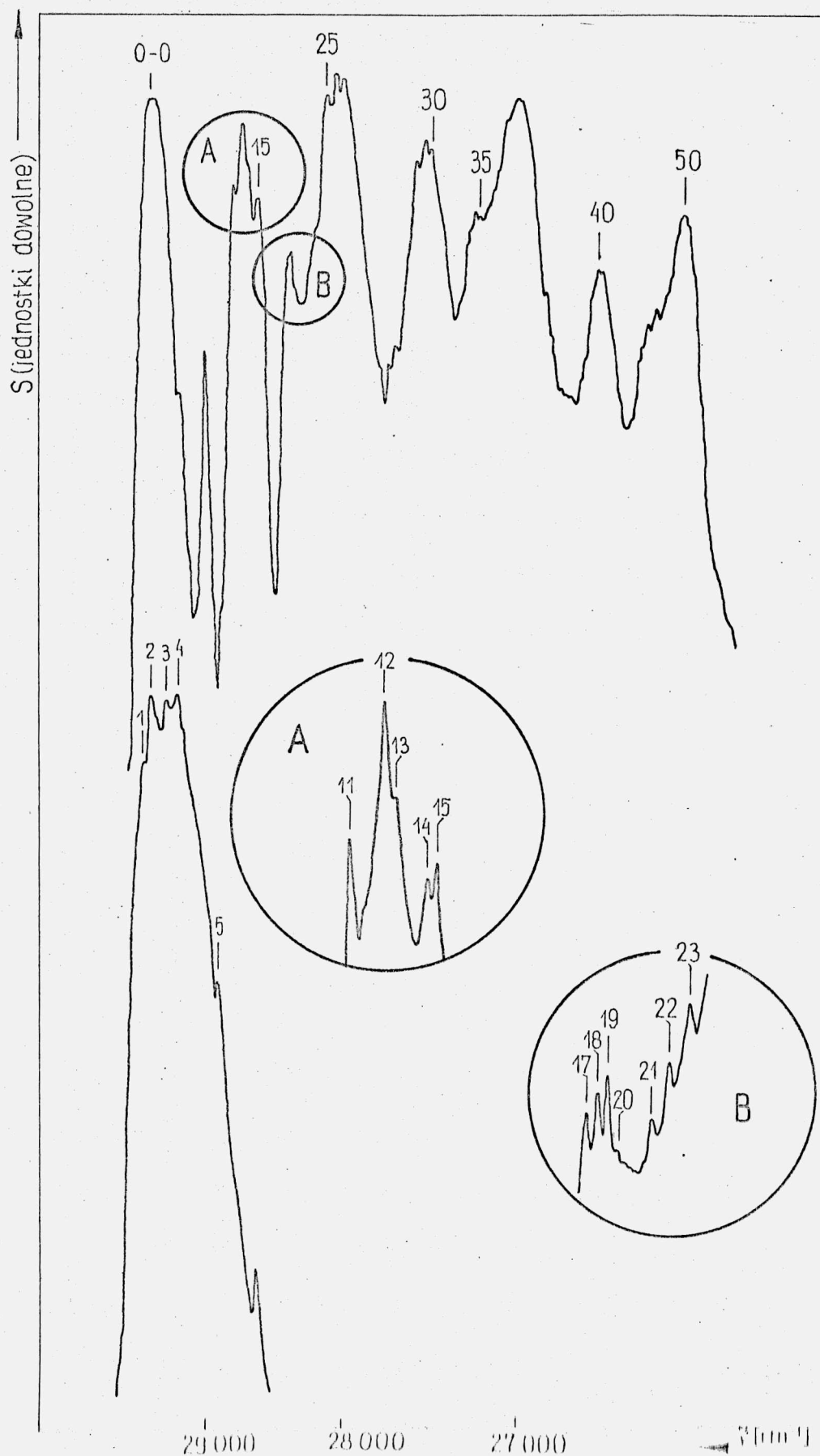
Rys.11. Krzywa mikrofotometryczna widma absorpcji  
 5,12-dwuaazatrójfenyleny w n-heksanie  
 / T = 77 K, c = 10<sup>-4</sup> M /



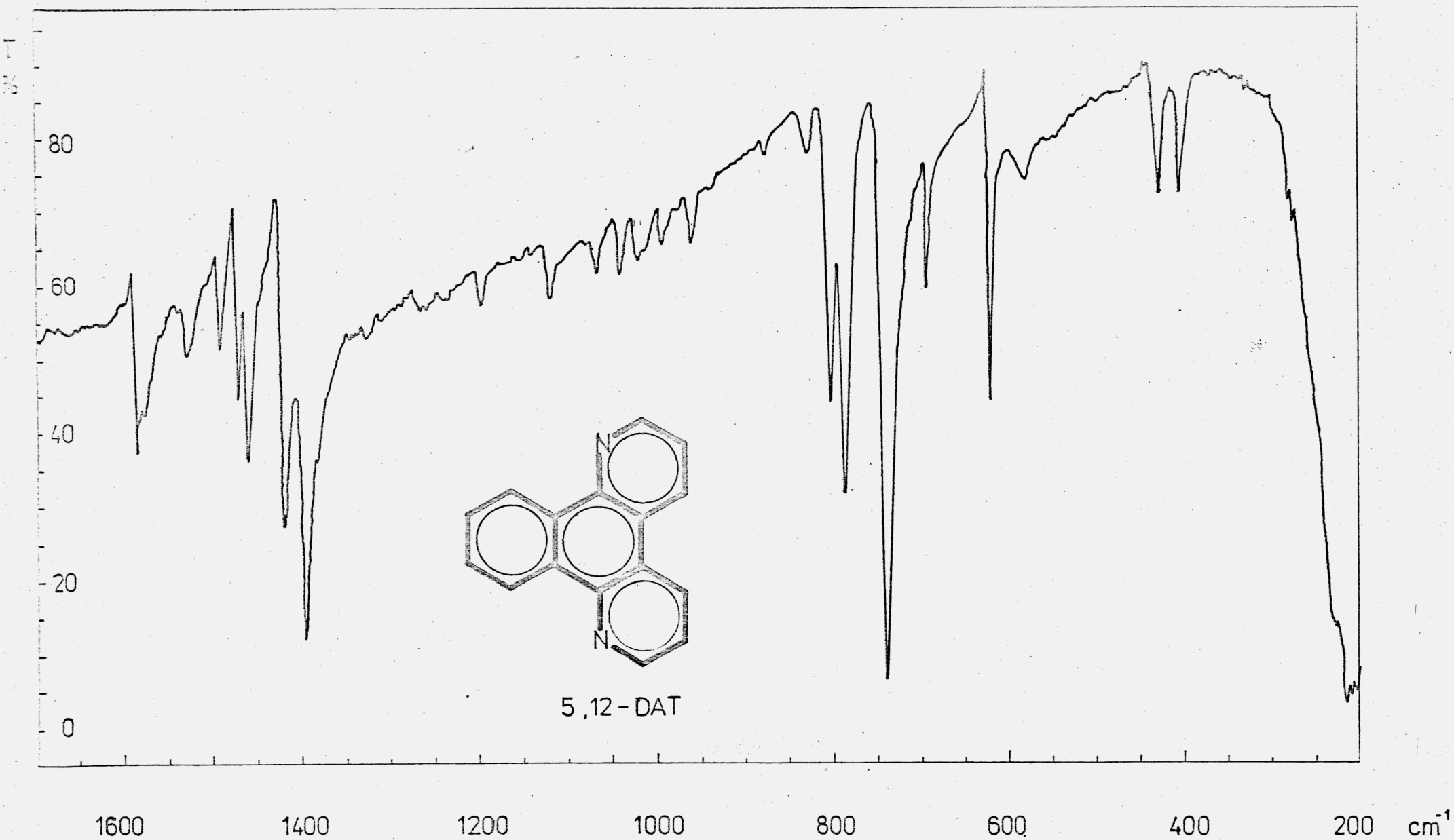
Rys.12. Widmo wzbudzenia fluorescencji 5,12-dwuazatrójfenylenu / roztwór glicerynowy, temperatura pokojowa / i krzywe polaryzacyjne  
 R - anizotropia emisji  
 P - polaryzacja



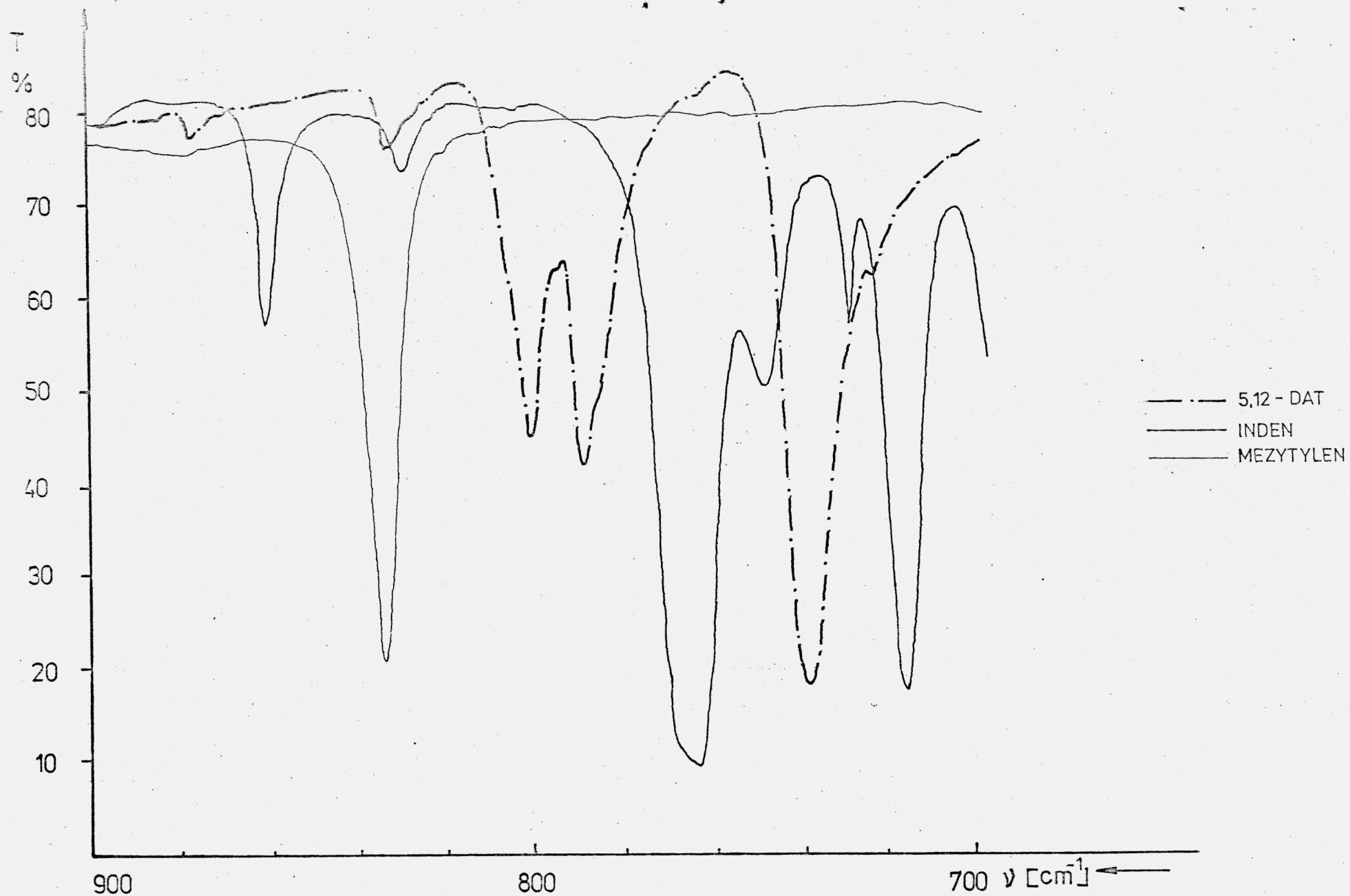
Rys.13. Krzywa mikrofotometryczna widma absorpcji 5,12-dwiazatrójfenylenu w n-heptanolu-1 ( $S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ )  
 /  $T = 77 \text{ K}$ ,  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  /



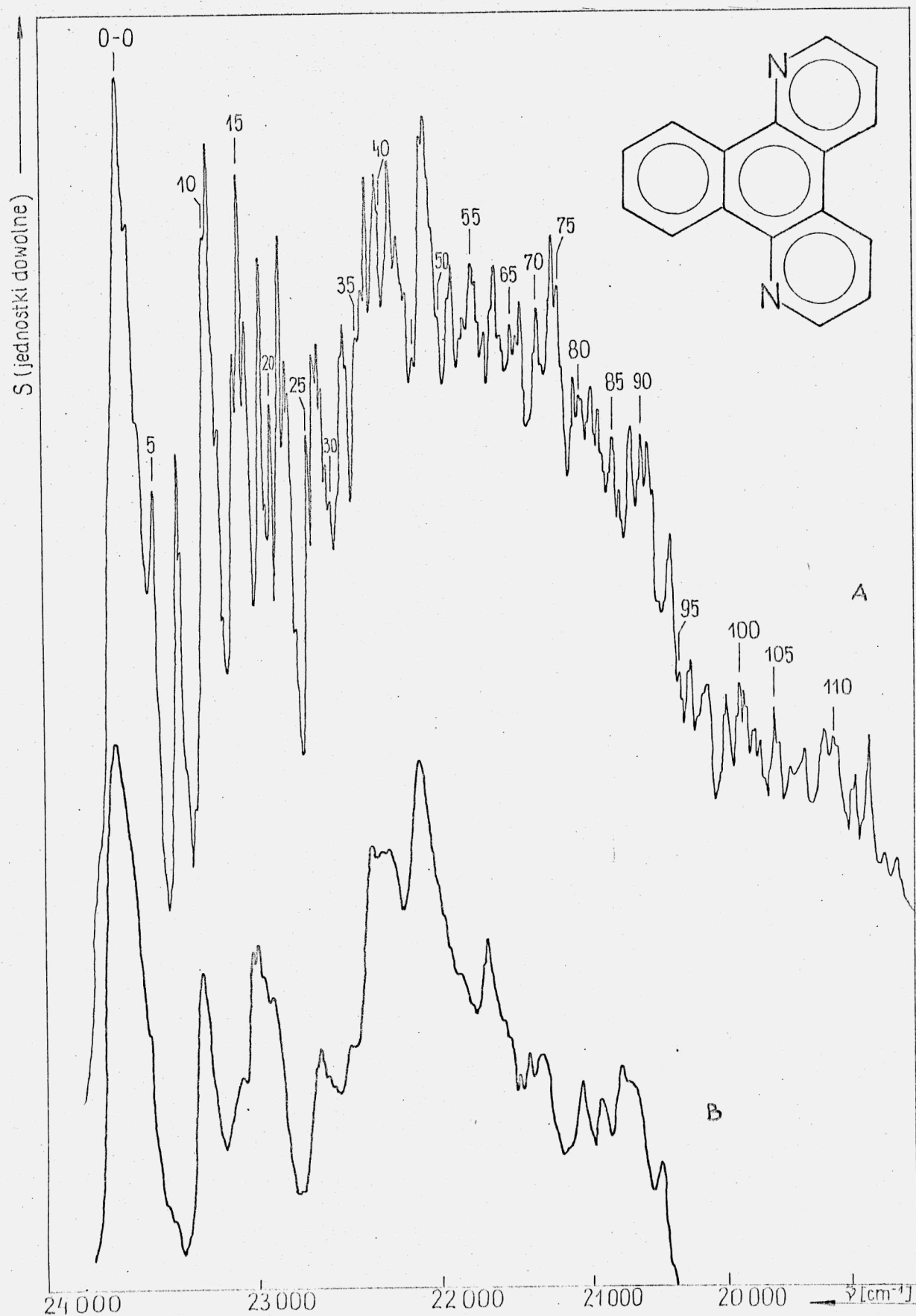
Rys.14. Krzywa mikrofotometryczna widma fluorescencji 5,12-dwuazatryptofenyleny w n-heksanie /  $T = 77\text{ K}$ ,  $c = 10^{-4}\text{ M}$  / O-O, A,B - fragmenty widma zarejestrowanego przy użyciu spektrografu o większej zdolności rozdzielczej /STE-1/



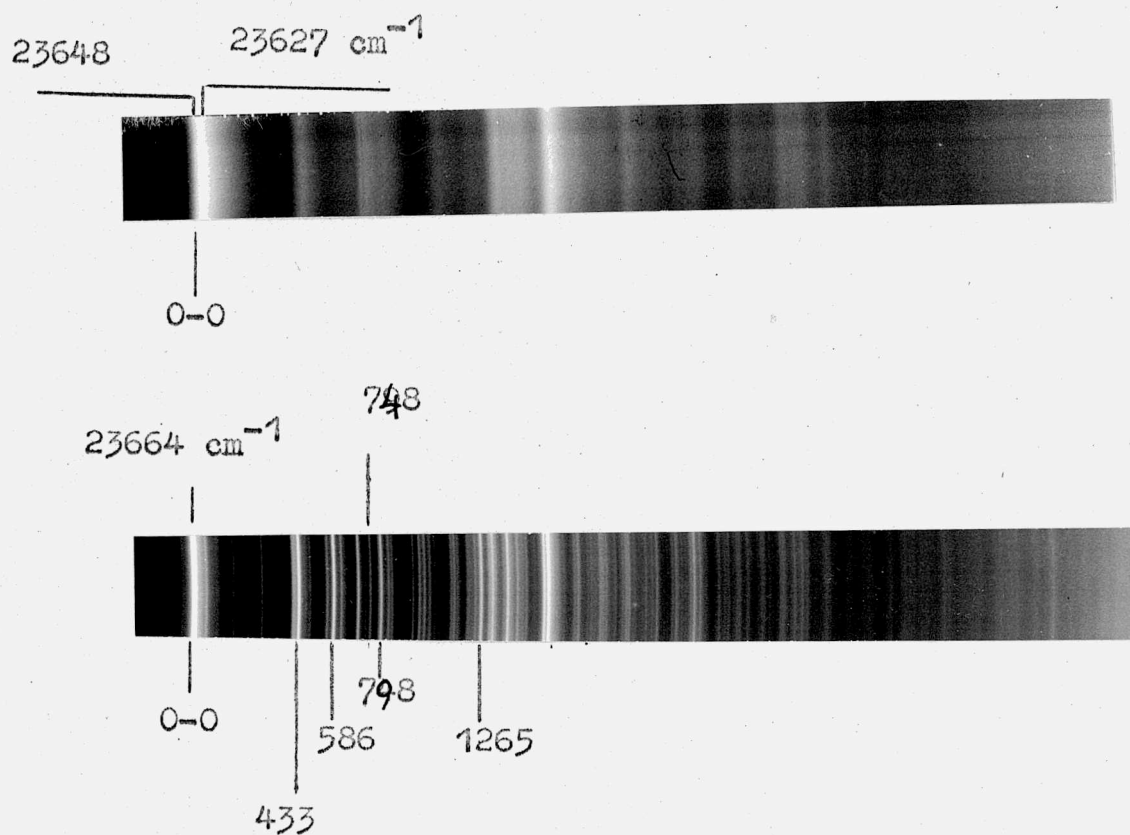
Rys. 15a. Widmo podczerwone 5,12-dwuzatrójfenylenu sprasowanego w tabletce KBr



Rys.15 b. Widmo podczerwone 5,12-dwiazatrójfenylenu w przedziale 900 - 700  $[\text{cm}^{-1}]$



Rys. 16a. Krzywe mikrofotometryczne widna fosforescencji  
 5,12-dwiazatrójfenylenu /  $T = 77\text{ K}$ ,  $c = 10^{-4}\text{ M}$  /:  
 A - w n-heksanie  
 B - w  $\text{CCl}_4$



Rys.16 b. Reprodukcje widma fosforescencji  $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$   
5,12-dwuazatrójfenylenu:

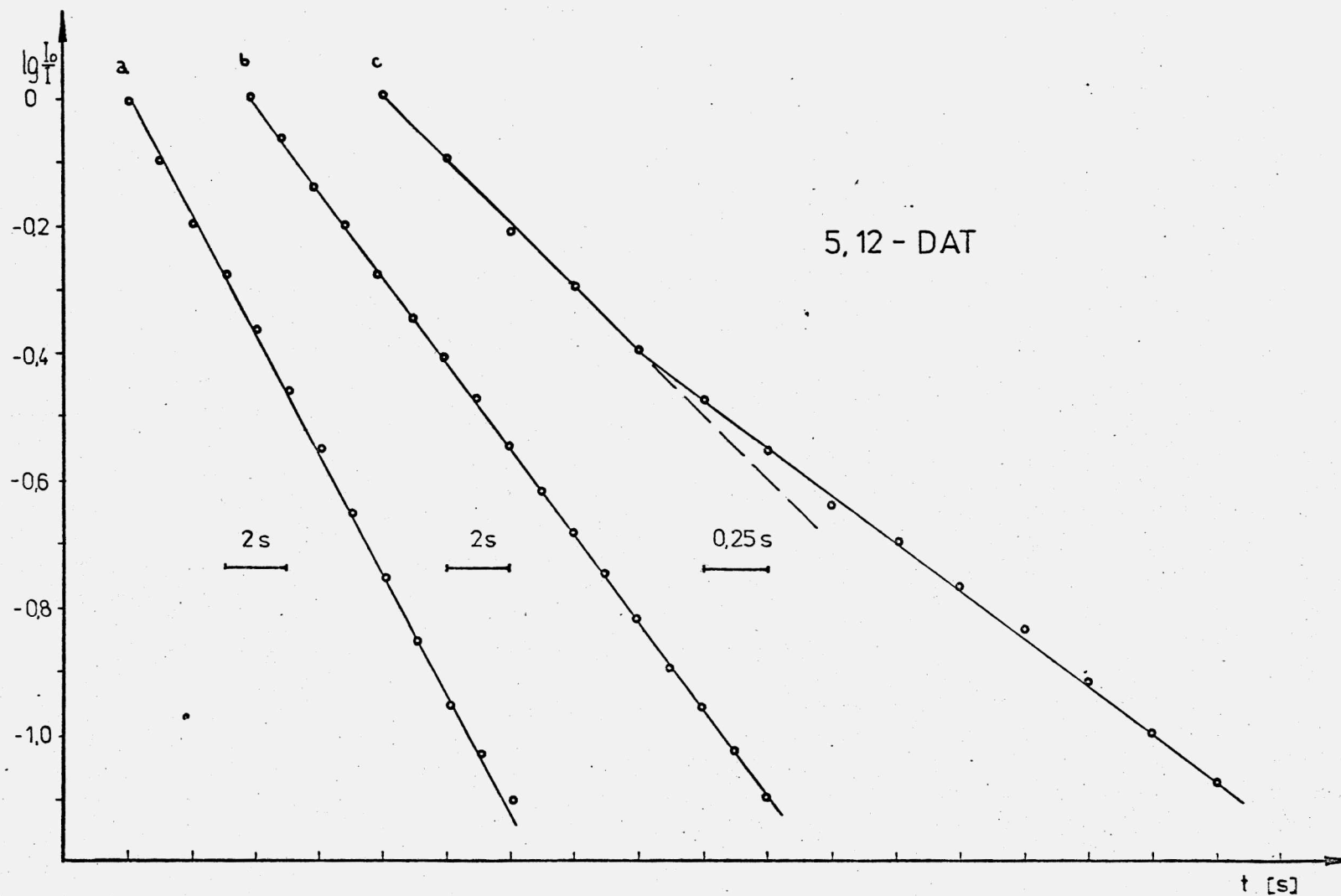
a - widmo w  $\text{CCl}_4$

b - widmo w  $n$ -heksanie

/  $T = 77 \text{ K}$ ,  $c = 10^{-4} \text{ M}$  /

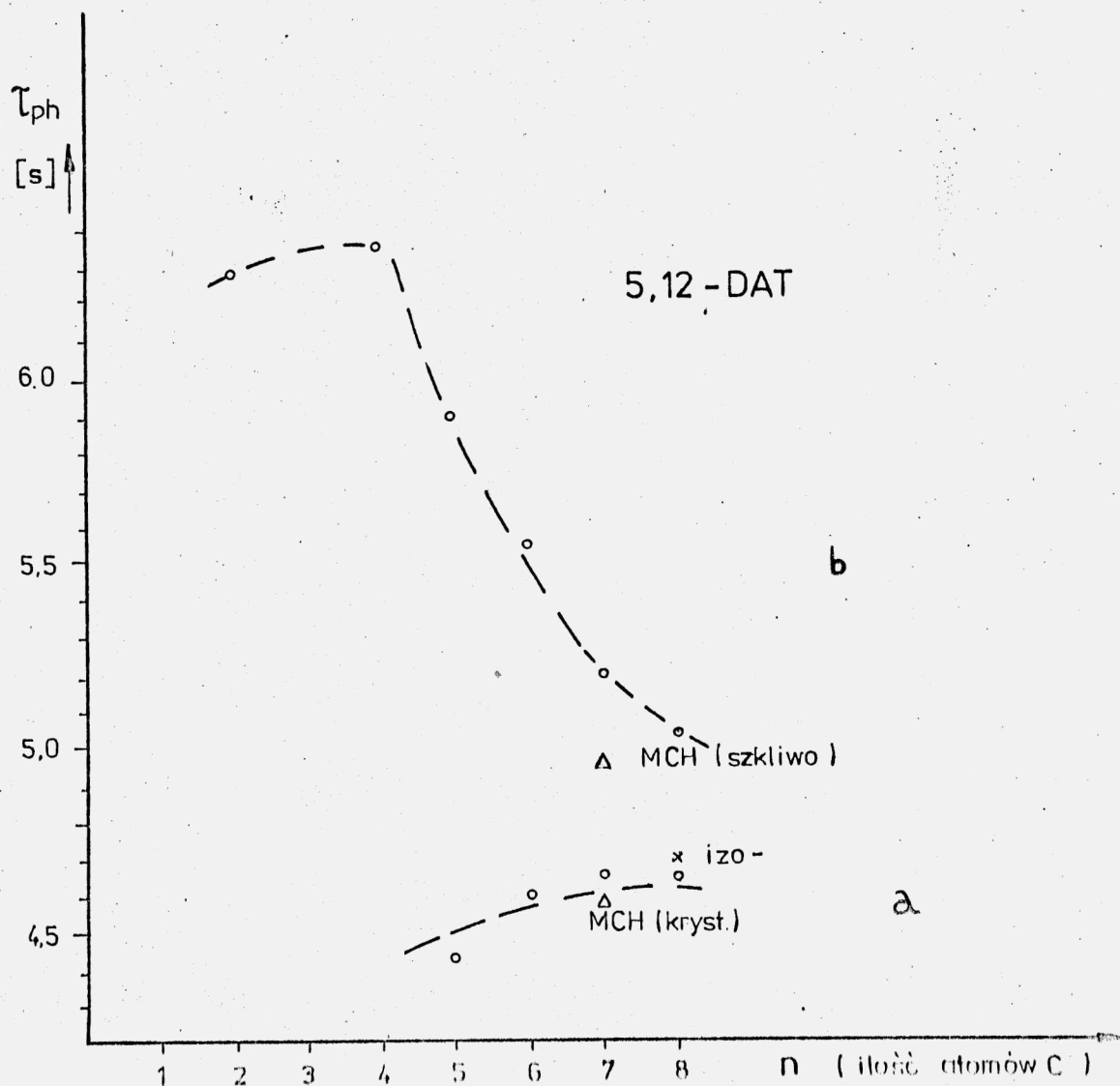
Zaznaczono położenia linii przejść wibronowych  
z udziałem drgań  $b_2$  (por.rozdział V, § 2.4.)





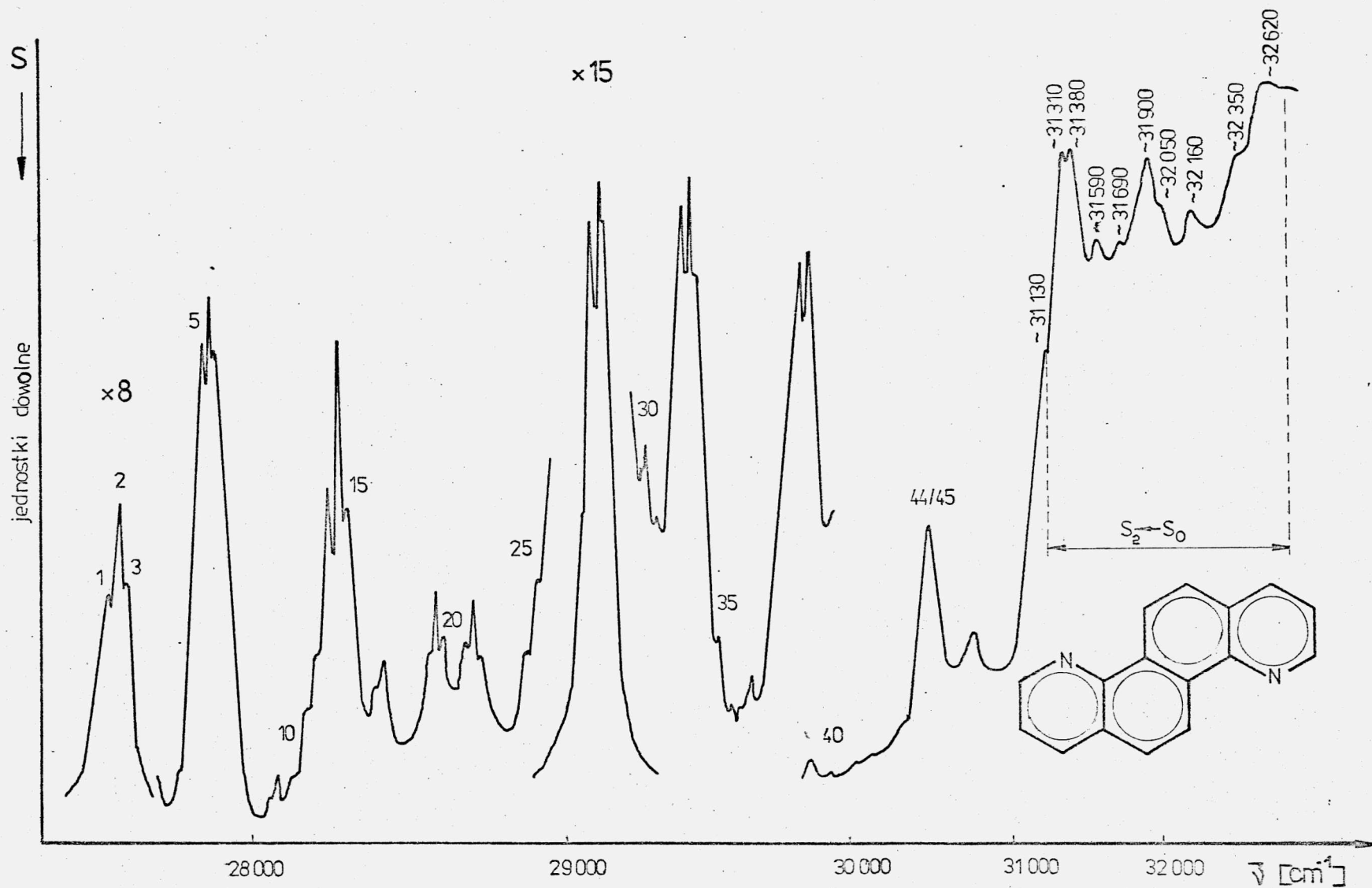
Rys. 17. Krzywe gaśnięcia fosforescencji 5,12-dwuazatrójfenylenu / 77 K /

a - roztwór w n-heksanie, b - roztwór w n-butanolu, c - roztwór w  $\text{CCl}_4$

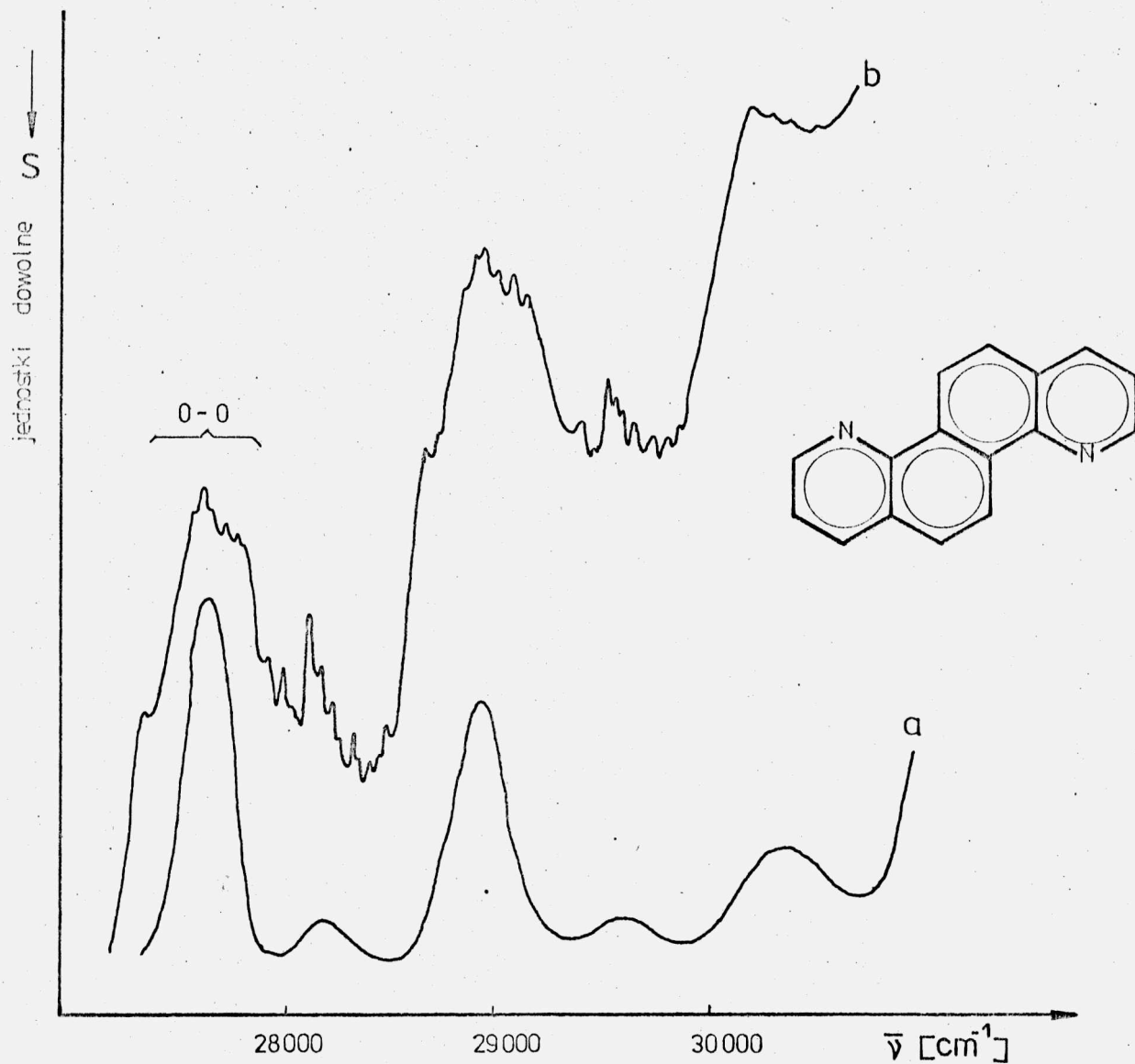


Rys.18. Zależność czasu życia fosforescencji 5,12-dwiazatryptofenu od długości łańcucha węglowego użytego rozpuszczalnika, temperatura 77 K :

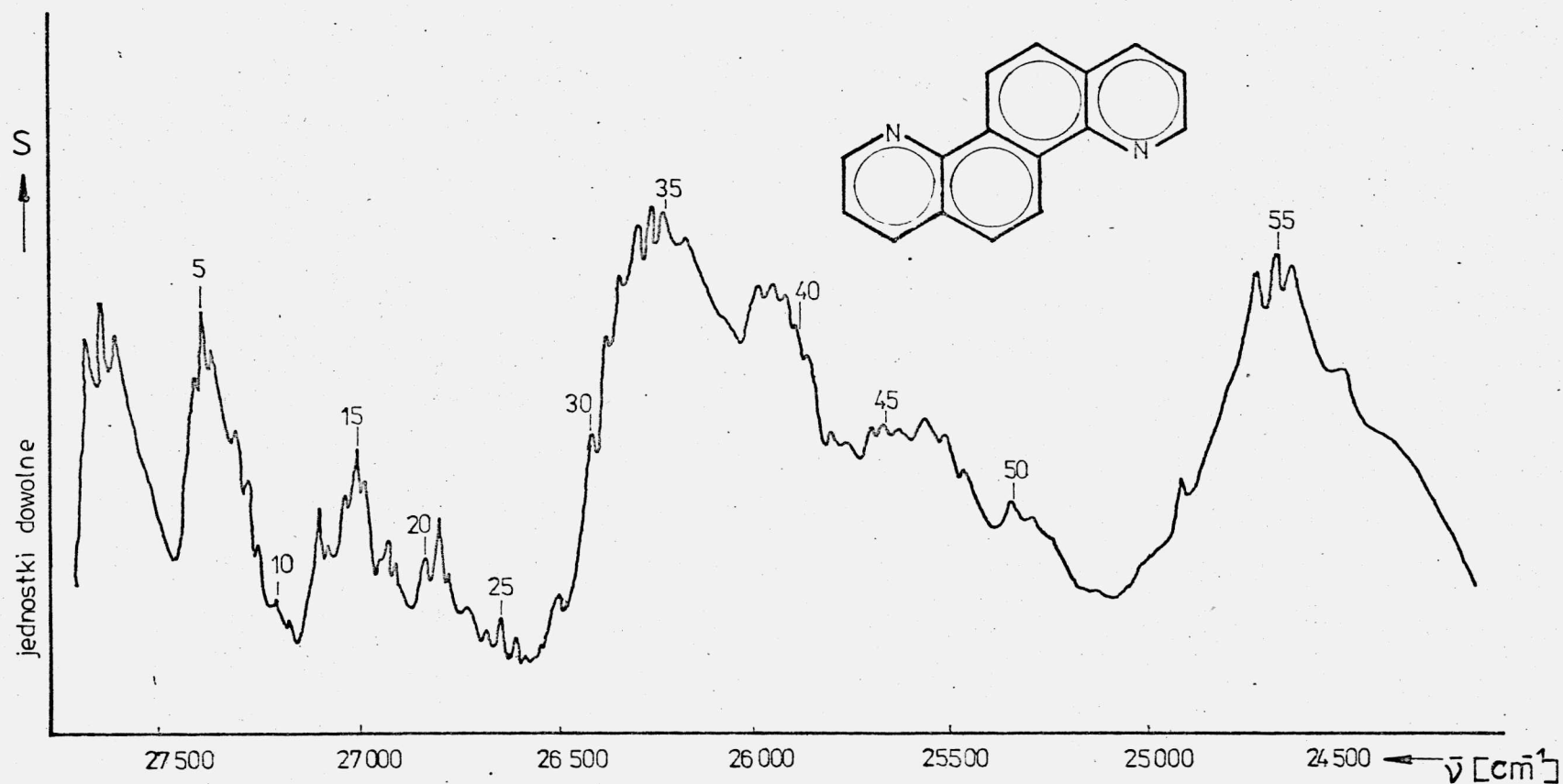
a - węglowodory / MCH oznacza metylocykloheksan,  
 izo - izooktan /  
 b - alkohole



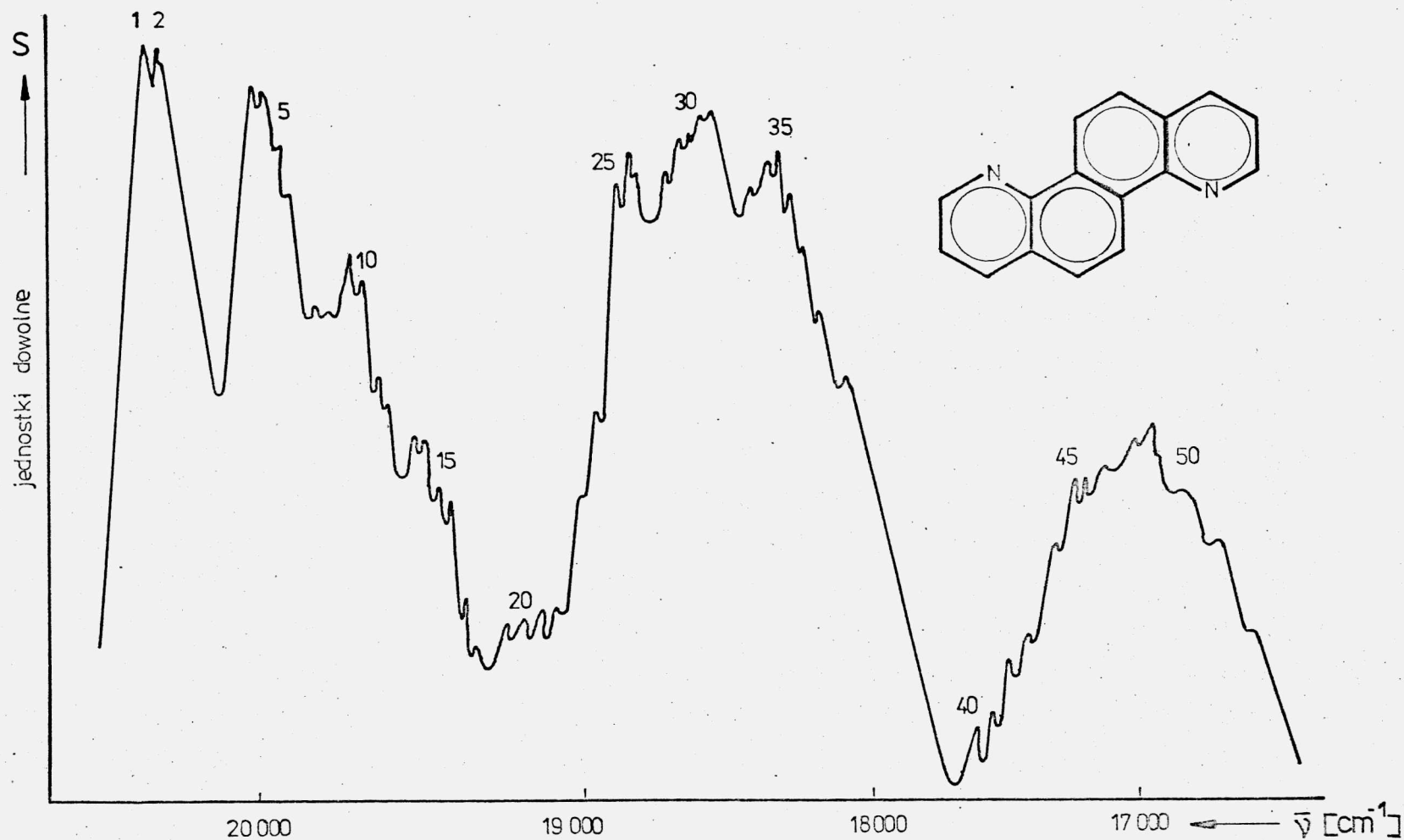
Rys. 19. Krzywa mikrofotometryczna widma absorpcji 4,10-dwiazachrysenu w n-heksanie /  $T = 77 \text{ K}$ ,  $c = 10^{-4} \text{ M}$  /. I przejście elektronowe:  $S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ , drugie:  $S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ .



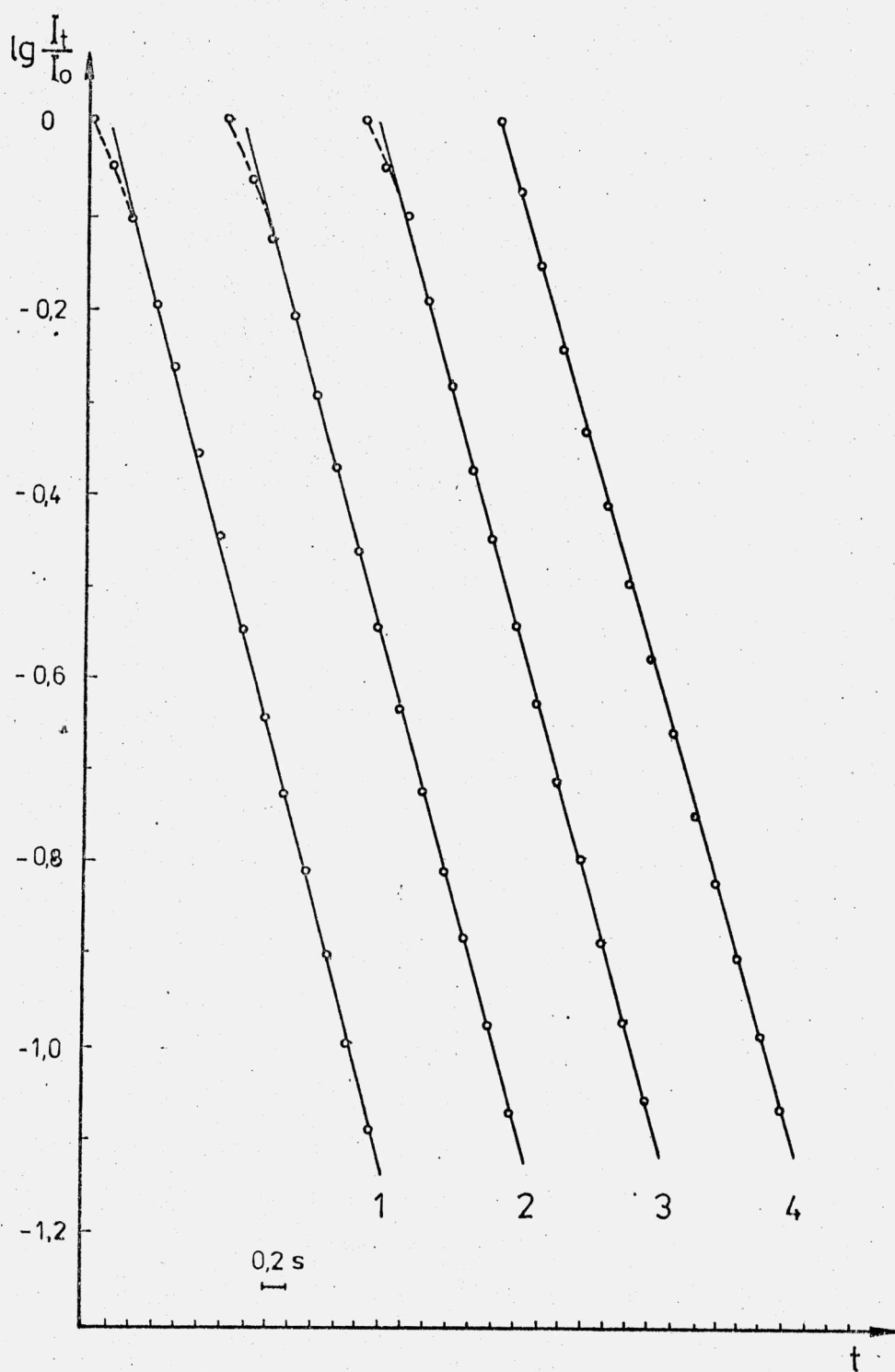
Rys.20. Krzywa mikrofotometryczna widma absorpcji  $S_1 \leftarrow S_0$   
 4,10-dwuazachryzenu w matrycach hydroksylowych :  
 a - szkliwo n-butanolowe  
 b - mikrokrystaliczny n-oktanol  $(T = 77 \text{ K})$



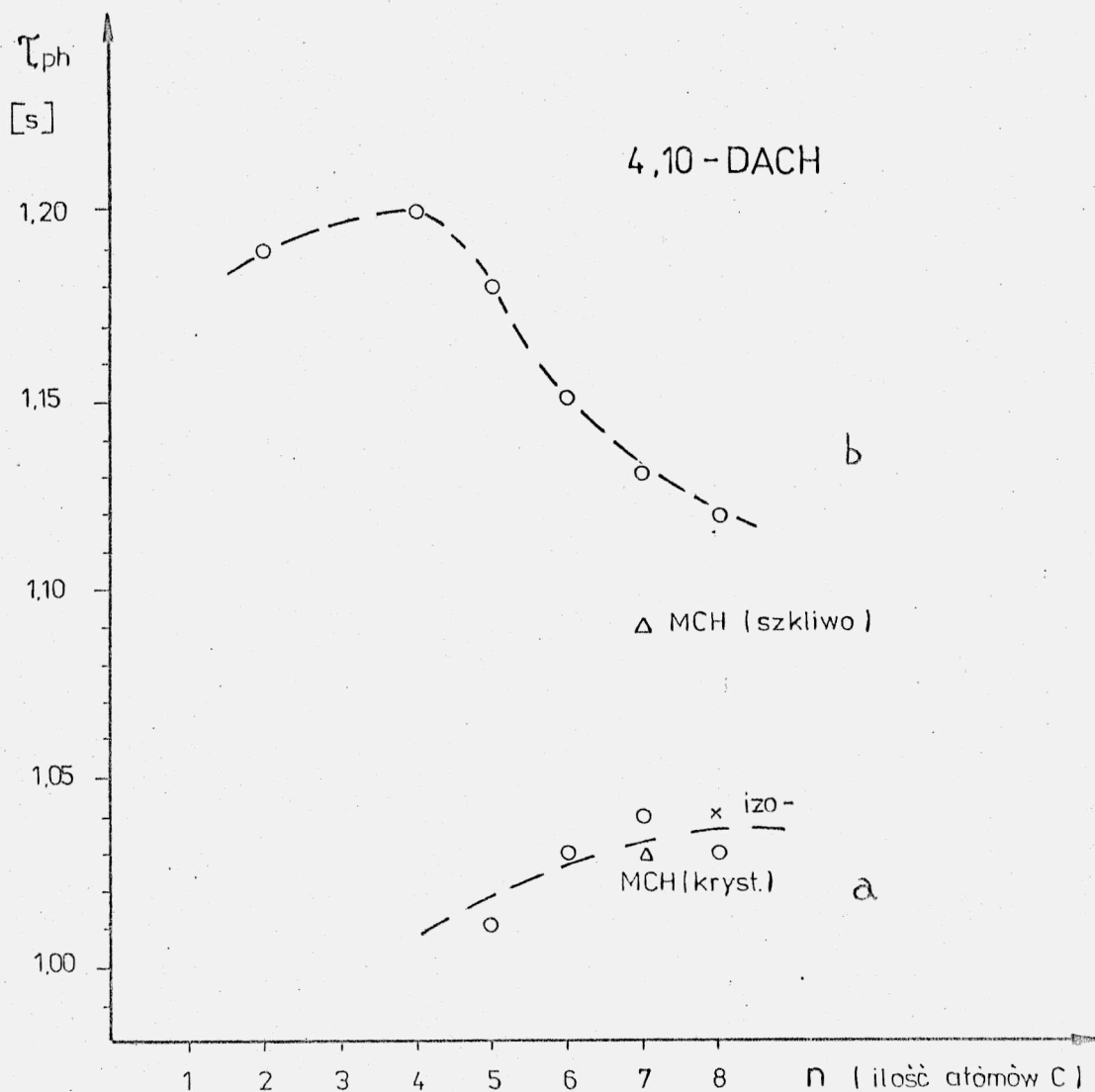
Rys.21. Krzywa mikrofotometryczna widma fluorescencji  $S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$  cząsteczki 4,10-dwuazachryzenu w n-heptanie; 77 K,  $c = 10^{-4}$  M



Rys.22. Krzywa mikrofotometryczna widna fosforescencji  $T_1(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$  cząsteczki 4,10-dwusazochryzenu /  $T = 77 \text{ K}$ ,  $c = 10^{-4} \text{ M}$  /. Numery linii nad krzywą zgodne są z zamieszczonymi w tabeli xxx



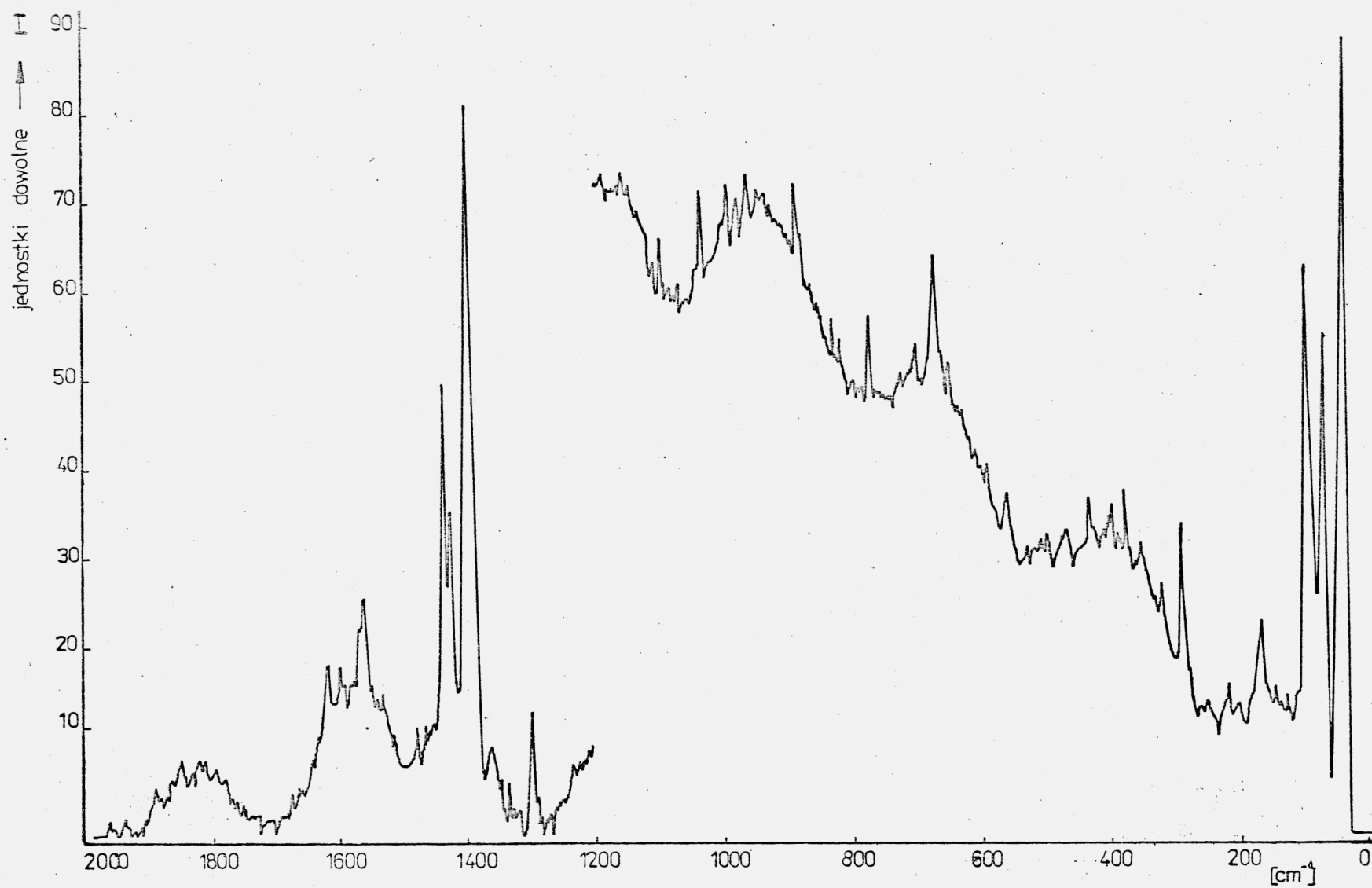
Rys.23. Krzywe gasnięcia fosforescencji 4,10-dwuazachryzenu  
w n-heptanie, 77 K;  
1 -  $c = 10^{-3}$  , 2 -  $5 \cdot 10^{-4}$  , 3 -  $10^{-4}$  , 4 -  $5 \cdot 10^{-5}$



Rys.24. Zależność czasu życia fosforescencji 4,10-dwuazachry-  
zenu od długości łańcucha węglowego użytego rozpusz-  
czalnika :

- a - węglowodory / MCH oznacza metylocykloheksan,  
izo - izooktan /  
b - alkohole





Rys. 25. Widmo ramanowskie polikrystalicznej próbki 4,10-dwuazachryzenu

TABELA I.

Spektrografy, źródła promieniowania i płyty fotograficzne użyte w badaniach widm elektronowych

|                                                                                                  | ISP 22<br>pryzmatyczny, kwarcowy<br>dyspersja odwrotna:<br>$25 \text{ Å/mm}$<br>$[\lambda = 36000 \text{ Å}]$ | STE-1<br>siatkowy, szklany i kwarcowy<br>dyspersja odwrotna<br>$6.4 \text{ Å/mm}$<br>$[\lambda = 3160-4500 \text{ Å}]$ | Trójpryzmatyczna, szklany<br>C. Zeiss, Jena<br>dyspersja odwrotna<br>a) $F=27\text{cm}:4,7 \text{ Å/mm}$ $[\lambda = 5000 \text{ Å}]$<br>b) $F=70\text{cm}:19 \text{ Å/mm}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Benzo [h] naftyrydyny:<br>$T_1 \rightarrow S_0$<br>$S_1 \rightarrow S_0$<br>$S_1 \leftarrow S_0$ | -<br>ORWO UV1<br>ORWO UV1                                                                                     | -<br>-<br>-                                                                                                            | a) ORWO RP1, ILFORD HP3<br>-<br>-                                                                                                                                           |
| 5,12-DAT:<br>$T_1 \rightarrow S_0$<br>$S_1 \rightarrow S_0$<br>$S_1 \leftarrow S_0$              | -<br>ORWO UV1<br>ORWO UV1 Agfa-Gevaert<br>scientia 34B50                                                      | ORWO ZU2<br>ORWO ZU2<br>ORWO ZU2, ILFORD Selo-<br>chrom                                                                | a) ORWO RP1, ILFORD HP3<br>-<br>-                                                                                                                                           |
| 4,10-DACH:<br>$T_1 \rightarrow S_0$<br>$S_1 \rightarrow S_0$<br>$S_1 \leftarrow S_0$             | -<br>-<br>ORWO UV1                                                                                            | -<br>ORWO ZU2<br>ORWO ZU2, ILFORD selo-<br>chrom                                                                       | b) ORWO RP1<br>-<br>-                                                                                                                                                       |

Tabela II

Rozpuszczalniki stosowane w badaniach luminescencji i absorpcji

| MATRYCA, 77K                       | Benzonaftyrydyny <sup>*)</sup> 5,12-DAT |      |      |               |      |    |     |                 | 4,10-DACH |    |     |               |
|------------------------------------|-----------------------------------------|------|------|---------------|------|----|-----|-----------------|-----------|----|-----|---------------|
|                                    | FOSF                                    | FL   | ABS  | $\tau_{ph}$   | FOSF | FL | ABS | $\tau_{ph}$     | FOSF      | FL | ABS | $\tau_{ph}$   |
| n-pentan                           | +                                       | 1,6- | +    | +             | +    |    | +   | +               | +         |    |     | +             |
| n-heksan                           | +                                       | +    | +    | <sup>*)</sup> | +    | +  | +   | <sup>*)</sup> + | +         | +  | +   | +             |
| n-heptan                           | +                                       | +    | +    | +             | +    | +  | +   | +               | +         | +  | +   | <sup>*)</sup> |
| n-oktan                            | +                                       |      | 1,6- | +             | +    | +  | +   | +               | +         | +  | +   | +             |
| izooktan                           |                                         |      |      |               |      |    |     | +               |           |    |     | +             |
| cykloheksan                        |                                         |      |      |               |      |    |     |                 |           |    |     | +             |
| metylocykloheksan <sup>****)</sup> |                                         |      |      |               |      |    |     | +               |           |    |     | +             |
| CCl <sub>4</sub>                   | 1,5-                                    |      |      | 1,5-          | +    |    |     | +               |           |    |     |               |
| dioksan                            |                                         |      | 1,5- |               |      |    |     |                 |           |    |     |               |
| THF                                |                                         |      | 1,5- |               |      |    |     |                 |           |    |     |               |
| etanol                             |                                         |      |      |               |      |    |     | +               |           |    |     |               |
| n-butanol                          | +                                       | +    | +    | +             | +    | +  | +   | +               | +         | +  | +   | +             |
| n-pentanol                         |                                         |      |      |               |      |    | +   | +               |           |    |     |               |
| n-heksanol                         |                                         |      |      |               | +    |    | +   | +               |           |    |     | +             |
| n-heptanol                         |                                         |      |      |               |      |    | +   | +               |           |    | +   | +             |
| n-oktanol                          |                                         | 1,5- | +    |               |      |    | +   | +               |           | +  | +   | +             |

\* ) Widma elektronowe i  $\tau_{ph}$  4,6-BN zbadano jedynie w n-heksanie i n-butanolu

\*\* ) zbadano także zależność  $\tau_{ph}=f(c)$

\*\*\* ) Wartości  $\tau_{ph}$  zmierzono zarówno w MCH zamrożonym w formie szklanej jak i w formie polikrystalicznej.

TABELA III.

Porównanie wartości czasów życia fosforescencji substancji wzorcowych.

| Substancje  | Matryca<br>[77K] | Stężenie<br>[M]   | $\tau_{ph}$<br>[s] | Pomiary<br>własne |
|-------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Trójfenylen | n-heptan         | $10^{-4}$         | $14.3^a$           | 14.80             |
| Fenantren   | n-heksan         | $5 \cdot 10^{-4}$ | $3.70^b$           | 3.51              |
|             |                  | $10^{-3}$         | $3.17^c$           | 3.25              |
| Chryzen     | n-heksan         | $10^{-4}$         | $2.45^c$           | 2.48              |

a - wg D.M. Grebienszczikow, N.A. Kowriżnych, S.A. Kozłow, Opt. Spektr., 31, 733 1971 ,

b - wg T.N. Bołotnikowa, T.M. Naumowa, F.I. Gurow, B.G. Kazaczkow, Opt. Spektr., 25, 4 1968 ;

c - wg D.J. Morantz, T.E. Martin, Trans. Faraday Soc., 65, 665 1969 .

TABELA IV.

Analiza wibracyjna widma absorpcyjnego 4,6-BN

w n-heksanie, 77K

| Lp | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}_{kor}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>*)</sup> | Natęż. <sup>**)</sup> | Możliwe przypisanie            | $\Delta\tilde{\nu}$<br>obl. -<br>$\Delta\tilde{\nu}$ abs. |
|----|---------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1  | 3418,51       | 29244                                                 | sil.                  | 0-0                            |                                                           |
| 2  | 3370,17       | 29664                                                 | bsł.                  | 0-420                          | 0                                                         |
| 3  | 3359,57       | 29757                                                 | sł.                   | 0-513                          | 0                                                         |
| 4  | 3342,20       | 29911                                                 | śrsil.                | 0-667                          | 0                                                         |
| 5  | 3323,51       | 30080                                                 | śrsł.                 | 0-836                          | 0                                                         |
| 6  | 3302,22       | 30274                                                 | śr.                   | 0-1030                         | 0                                                         |
| 7  | 3290,66       | 30380                                                 | sł.                   | 0-1136?                        | 0                                                         |
| 8  | 3265,93       | 30610                                                 | bsil.                 | 0-1366                         | 0                                                         |
| 9  | 3258,88       | 30677                                                 | śrsil.                | 0-1433                         | 0                                                         |
| 10 | 3247,17       | 30787                                                 | śr.                   | 0-513-1030                     | 0                                                         |
| 11 | 3233,59       | 30917                                                 | śrsł.r.               | 0-513-1136 i/lub<br>0-836 x 2  | -24<br>-1                                                 |
| 12 | 3219,90       | 31048                                                 | sł.r.                 | 0-667-1136 i/lub<br>0-420-1366 | -1<br>-18                                                 |
| 13 | 3196,10       | 31279                                                 | śrsł.r.               | 0-667-1366                     | -2                                                        |
| 14 | 3180,23       | 31456                                                 | sł.                   | 0-836-1366                     | -10                                                       |
| 15 | 3161,6        | 31629                                                 | sł.                   | 0-1030-1366                    | +11                                                       |
| 16 | 3126,9        | 31971                                                 | sł.                   | 0-1366 x 2                     | +5                                                        |

\*) liczby falowe redukowane do próżni

\*\*) natężenie linii oceniano wizualnie

TABELA V. Analiza wibracyjna widma absorpcji

1,6-BN w n-heksanie, w 77K

| Lp. | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>*)</sup> | Natęż. <sup>**)</sup> | Możliwe przyp.                                 | $\Delta\tilde{\nu}$ obl.<br>- $\Delta\tilde{\nu}$ obs. | Kwagi |
|-----|---------------|-------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------|
| 1   | 2             | 3                                               | 4                     | 5                                              | 6                                                      | 7     |
| 1   | 3429,60       | 29149                                           | śr.                   | 0-0 <sub>1</sub>                               |                                                        |       |
| 2   | 3426,43       | 29177                                           | b.sil.                | 0-0 <sub>2</sub>                               |                                                        |       |
| 3   | 3421,01       | 29223                                           | śr.                   | 0-0 <sub>3</sub>                               |                                                        |       |
| 4   | 3400,72       | 29397                                           | śr.sł.                | 0 <sub>2</sub> -221                            | +1                                                     |       |
| 5   | 3395,21       | 29445                                           | sł.                   | 0 <sub>3</sub> -221                            | -1                                                     |       |
| 6   | 3380,10       | 29576                                           | b.sł.                 | 0 <sub>2</sub> -400                            | +1                                                     |       |
| 7   | 3374,68       | 29624                                           | bb.sł.                | 0 <sub>3</sub> -400                            | -1                                                     |       |
| 8   | 3366,84       | 29693                                           | sł.                   | 0 <sub>2</sub> -518                            | +2                                                     |       |
| 9   | 3361,18       | 29743                                           | sł.                   | 0 <sub>3</sub> -518                            | -2                                                     |       |
| 10  | 3353,83       | 29808                                           | sł.                   | 0 <sub>1</sub> -659                            | 0                                                      |       |
| 11  | 3350,37       | 29839                                           | śr.sil.               | 0 <sub>2</sub> -659                            | -3                                                     |       |
| 12  | 3345,90       | 29878                                           | śr.sł.                | 0 <sub>3</sub> -659                            | -4                                                     |       |
| 13  | 3329,35       | 30027                                           | sł.                   | 0 <sub>2</sub> -845                            | -5                                                     |       |
| 14  | 3325,47       | 30063                                           | b.sł.                 | 0 <sub>3</sub> -845                            | +5                                                     |       |
| 15  | 3311,36       | 30191                                           | śr.                   | 0 <sub>2</sub> -1014                           | 0                                                      |       |
| 16  | 3306,35       | 30237                                           | śr.sł.                | 0 <sub>3</sub> -1014                           | 0                                                      |       |
| 17  | 3301,22       | 30283                                           | śr.                   | 0 <sub>2</sub> -1106                           | 0                                                      |       |
| 18  | 3279,81       | 30480                                           | sł.                   | 0 <sub>2</sub> -659 x 2                        | +15                                                    |       |
| 19  | 3273,96       | 30535                                           | sil.                  | 0 <sub>1</sub> -1386                           | 0                                                      |       |
| 20  | 3271,0        | 30563                                           | śr.sil.               | 0 <sub>2</sub> -1386 i<br>0 <sub>1</sub> -1413 | 0<br>-4                                                |       |
| 21  | 3268,24       | 30589                                           | śr.sil.               | 0 <sub>2</sub> -1413                           | +4                                                     |       |

TABELA V c.d.

| 1  | 2       | 3     | 4   | 5                       | 6   | 7     |
|----|---------|-------|-----|-------------------------|-----|-------|
| 22 | 3219,60 | 31051 | śr. | $O_{1,2}-518-1386?$     |     | rozm. |
| 23 | 3201,60 | 31227 | śr. | $O_2-659-1386$          | 0   | rozm. |
| 24 | 3186,74 | 31371 | śr. | $O_2-1014 \times 2$     | +18 | rozm. |
| 25 | 3157,89 | 31658 | śr. | $O_2-1106-1386$         | +10 | rozm. |
| 26 | 3134,11 | 31898 | śr. | $O_2-659 \times 2-1413$ | +11 | rozm. |

\*) liczby falowe redukowane do próżni

\*\*) natężenie linii oceniano wizualnie

TABELA VI.

Położenie linii przejścia czysto elektronowego w widmach elektronowych benzo [h] naftyrydyn ( $\tilde{\nu}_{00}$  w  $\text{cm}^{-1}$ )

| CZĄSTECZKA         | Przejście elektronowe                      |                                         |                                                |
|--------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|
|                    | $S_1 \leftarrow S_0$                       | $S_1 \rightarrow S_0$                   | $T_1 \rightarrow S_0$                          |
| 1,5-BN<br>n-heksan | 28505                                      | nie fluo-<br>ryzuje                     | 22593<br><u>22530</u><br><u>22465</u><br>22447 |
| n-butanol          | 29100                                      | 28970                                   | 22480                                          |
| 1,6-BN<br>n-heksan | 29223<br>nie obs.<br><u>29177</u><br>29149 | 29218<br>29201<br><u>29174</u><br>29143 | 22215<br><u>22195</u><br><u>22163</u>          |
| n-butanol          | 29230                                      | 29020                                   | 22900                                          |
| 4,6-BN<br>n-heksan | 29244                                      | 29229                                   | 22297 rozr.<br><u>22195</u>                    |
| n-butanol          | 28870                                      | 28520                                   | 21922                                          |



TABELA VII. Porównanie częstości drgań podstawowych  
benzo[h]naftyrydyn i fenantrenu aktywnych  
w stanie  $S_1$  (w  $\text{cm}^{-1}$ )

| Badania własne |             |                              | wg [73]    |
|----------------|-------------|------------------------------|------------|
| 4,6-BN         | 1,6-BN      | prawdopodobna symetria drgań | fenantren  |
| -              | 221         | a', a" ?                     | 260        |
| 420            | 400         | a'                           | 404        |
| 513            | 518         | a'                           | 520        |
| <u>667</u> *)  | <u>659</u>  | a'                           | 676        |
| 836            | 845         | a'                           | 836        |
| 1030           | 1014        | a'                           | 1015, 1027 |
| 1136           | 1106        | a'                           | 1110       |
| <u>1366</u>    | <u>1386</u> | a'                           | 1376, 1389 |
| 1433           | <u>1413</u> | a'                           | 1410, 1429 |

\*) Drgania najbardziej aktywne w zanalizowanych widmach  
podkreślono

TABELA VIII. Analiza wibracyjna widma fluorescencji

1,6-BN w n-heksanie, 77K

| Lp | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}^{(9)}$ [cm <sup>-1</sup> ]<br>kor | Nat. <sup>**) </sup> | Możliwe przyp.          | $\Delta\tilde{\nu}_{\text{obl.}} - \Delta\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ |
|----|---------------|------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1  | 2             | 3                                              | 4                    | 5                       | 6                                                                  |
| 1  | 3419,07       | 29239                                          | sł.                  | (0-0) <sub>1</sub>      |                                                                    |
| 2  | 3421,47       | 29218                                          | śr.sil.              | (0-0) <sub>2</sub>      |                                                                    |
| 3  | 3423,50       | 29201                                          | sł.                  | (0-0) <sub>3</sub>      |                                                                    |
| 4  | 3426,71       | 29174                                          | sil.                 | (0-0) <sub>4</sub>      |                                                                    |
| 5  | 3430,34       | 29134                                          | śr.sil.              | (0-0) <sub>5</sub>      |                                                                    |
| 6  | 3449,83       | 28988                                          | b.sł.rozm.           | 0 <sub>2</sub> -232     | +2                                                                 |
| 7  | 3454,22       | 28942                                          | śr.sł.               | 0 <sub>4</sub> -232     | 0                                                                  |
| 8  | 3458,06       | 28909                                          | b.b.sł.rozm.         | 0 <sub>5</sub> -232     | -2                                                                 |
| 9  | 3476,19       | 28759                                          | b.sł.rozm.           | 0 <sub>4</sub> -415     | 0                                                                  |
| 10 | 3481,77       | 28712                                          | sł.                  | 0 <sub>4</sub> -232 x 2 | +2                                                                 |
| 11 | 3486,80       | 28671                                          | b.sł.rozm.           | 0 <sub>2</sub> -545     | -2                                                                 |
| 12 | 3492,20       | 28627                                          | śr.                  | 0 <sub>4</sub> -545 i   | -2                                                                 |
|    |               |                                                |                      | 0 <sub>1</sub> -614     | +2                                                                 |
| 13 | 3495,44       | 28601                                          | śr.                  | 0 <sub>5</sub> -545 i   | +3                                                                 |
|    |               |                                                |                      | 0 <sub>2</sub> -614     | -3                                                                 |
| 14 | 3497,38       | 28584                                          | b.sł.                | 0 <sub>3</sub> -614     | -3                                                                 |
| 15 | 3500,44       | 28560                                          | sil.                 | 0 <sub>4</sub> -614     | 0                                                                  |
| 16 | 3504,0        | 28531                                          | śr.                  | 0 <sub>1</sub> -705 i   | -3                                                                 |
|    |               |                                                |                      | 0 <sub>5</sub> -614     | +2                                                                 |
| 17 | 3506,09       | 28514                                          | śr.sł.               | 0 <sub>2</sub> -705 i   | +1                                                                 |
|    |               |                                                |                      | 0 <sub>1</sub> -728     | +3                                                                 |
| 18 | 3508,35       | 28496                                          | sł.                  | 0 <sub>3</sub> -705 i   | 0                                                                  |
|    |               |                                                |                      | 0 <sub>2</sub> -728     | +6                                                                 |

TABELA VIII. c.d.

| 1  | 2       | 3     | 4           | 5                       | 6   |
|----|---------|-------|-------------|-------------------------|-----|
| 19 | 3511,50 | 28470 | sil.        | 0 <sub>4</sub> -705 1   | +1  |
|    |         |       |             | 0 <sub>3</sub> -728     | -3  |
| 20 | 3515,06 | 28441 | śr.sl.rozm. | 0 <sub>5</sub> -705 1   | +2  |
|    |         |       |             | 0 <sub>4</sub> -728     | -5  |
| 21 | 3528,05 | 28336 | sl.         | 0 <sub>2</sub> -884 1   | +2  |
|    |         |       |             | 0 <sub>4</sub> -415 x 2 | -8  |
| 22 | 3534,08 | 28288 | b.sl.       | 0 <sub>4</sub> -884 1   | -2  |
|    |         |       |             | 0 <sub>2</sub> -232-705 | +7  |
| 23 | 3540,47 | 28237 | b.sl.       | 0 <sub>4</sub> -232-705 | 0   |
| 24 | 3543,67 | 28211 | b.sl.       | 0 <sub>5</sub> -232-705 | +5  |
| 25 | 3551,28 | 28151 | b.sl.       | 0 <sub>4</sub> -1023    | 0   |
| 26 | 3565,90 | 28035 | sl.astr.    | 0 <sub>2</sub> -1181    | -2  |
| 27 | 3568,37 | 28016 | sl.astr.    | 0 <sub>3</sub> -1181 1  | -4  |
|    |         |       |             | 0 <sub>1</sub> -614 x 2 | +5  |
| 28 | 3571,22 | 27994 | sl.         | 0 <sub>4</sub> -1181 1  | +1  |
|    |         |       |             | 0 <sub>2</sub> -614 x 2 | +4  |
| 29 | 3574,77 | 27966 | śr.sl.      | 0 <sub>5</sub> -1181 1  | +4  |
|    |         |       |             | 0 <sub>3</sub> -614 x 2 | -7  |
| 30 | 3577,40 | 27945 | b.sl        | 0 <sub>4</sub> -614 x 2 | -1  |
| 31 | 3585,36 | 27883 | sl.rozm.    | 0 <sub>2</sub> -1324    | -11 |
| 32 | 3589,14 | 27854 | śr.sl.ostre | 0 <sub>4</sub> -1324    | +4  |
| 33 | 3592,81 | 27825 | śr.na tle   | 0 <sub>2</sub> -1324 1  | +6  |
|    |         |       |             | 0 <sub>1</sub> -705 x 2 | -4  |

TABELA VIII, o.d.

| 1  | 2       | 3     | 4              | 5                       | 6   |
|----|---------|-------|----------------|-------------------------|-----|
| 34 | 3598,66 | 27780 | śr. na tle     | $O_4-1393 \pm$          | -1  |
|    |         |       |                | $O_3-705 \times 2$      | -11 |
| 35 | 3602,63 | 27750 | śr. sł.        | $O_5-1393 \pm$          | 0   |
|    |         |       |                | $O_4-705 \times 2$      | -14 |
| 36 | 3606,68 | 27722 | śr. ostra      | $O_2-614-884 \pm$       | +2  |
|    |         |       |                | $O_5-705 \times 2$      | -11 |
| 37 | 3610,16 | 27692 | śr.            | $O_4-614-884$           | +16 |
| 38 | 3625,92 | 27572 | śr. sil. rozm. | $O_4-1602$              | 0   |
| 39 | 3687,03 | 27114 | b. sł.         | $O_4-614-1453 \pm$      | +7  |
|    |         |       |                | $O_2-705-1393$          | -6  |
| 40 | 3689,19 | 27099 | śr. sł.        | $O_4-1023 \times 2 \pm$ | -29 |
|    |         |       |                | $O_4-705-1393$          | +23 |
| 41 | 3819,88 | 26171 | śr. sł.        | $O_4-1393-1602$         | -8  |

+ ) liczby falowe redukowane do próżni

+ + ) natężenia linii oceniano wizualnie

TABELA IX.

3

Analiza wibracyjna widma fluorescencji 4,6-BN  
w n-heksanie, 77K

| Lp | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}^*$ [cm <sup>-1</sup> ] | Natężenie <sup>**</sup> | Możliwe przypisanie     | $\Delta\tilde{\nu}$ obl. -<br>$\Delta\tilde{\nu}$ obs |
|----|---------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1  | 3420,35       | 29229                               | śrsil.                  | 0-0                     |                                                       |
| 2  | 3452,1        | 28959                               | bsł.rozm.               | 0-270                   | 0                                                     |
| 3  | 3469,8        | 28812                               | bbsł.rozm.              | 0-417                   | 0                                                     |
| 4  | 3487,69       | 28664                               | bsł.rozm.               | 0-565                   | 0                                                     |
| 5  | 3504,86       | 28523                               | śr.sł.                  | 0-706                   | 0                                                     |
| 6  | 3525,21       | 28359                               | sł.                     | 0-870                   | 0                                                     |
| 7  | 3544,63       | 28204                               | śr.                     | 0-1025                  | 0                                                     |
| 8  | 3562,45       | 28062                               | sł.                     | 0-1167                  | 0                                                     |
| 9  | 3588,39       | 27860                               | śrsil.                  | 0-1369                  | 0                                                     |
| 10 | 3599,62       | 27773                               | śrsł.                   | 0-1456 <sup>***</sup> ) | 0                                                     |
| 11 | 3616,57       | 27643                               | śrsł.                   | 0-1586                  |                                                       |

<sup>\*</sup>) Liczby falowe

<sup>\*\*</sup>) Natężenie linii wibronowych oceniano wizualnie

<sup>\*\*\*</sup>) Nie wykluczona kombinacja z udziałem drgań 417 i 1025 cm<sup>-1</sup>

TABELA X a) Analiza wibracyjna widma fluorescencji  
1,5-BN w butanolu

| Lp. | $\lambda$ [ $\text{\AA}$ ] | $\tilde{\nu}$ <sup>*)</sup> [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Nat.    | !Możliwe przyporz. | $\Delta\tilde{\nu}_{\text{obl}}$<br>$-\Delta\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ |
|-----|----------------------------|--------------------------------------------------|---------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1   | 3451,5                     | 28965                                            | śr.     | 0-0                |                                                                       |
| 2   | 3526,7                     | 28347                                            | śr.sil. | 0-618              | 0                                                                     |
| 3   | 3617,5                     | 27636                                            | b.sil.  | 0-1329             | 0                                                                     |
| 4   | 3702,1                     | 27004                                            | śr.     | 0-618-1329         | -14                                                                   |
| 5   | 3806,6                     | 26263                                            | sil.    | 0-1329 x 2         | -44                                                                   |
| 6   | 3893,3                     | 25679                                            | śr.     | 0-618-1329 x 2     | -10                                                                   |

b) Wartości  $\lambda$  i  $\tilde{\nu}$  kwazilinii i pasm zmierzonych  
w widmie absorpcji 1,5-BN w n-heksanie

| Lp.  | $\lambda$ [ $\text{\AA}$ ] | $\tilde{\nu}$ <sup>*)</sup> [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Lp. | $\lambda$ [ $\text{\AA}$ ] | $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|------|----------------------------|--------------------------------------------------|-----|----------------------------|------------------------------------|
| Q1 1 | 3507,17                    | 28505                                            | 11  | 3406,44                    | 29348                              |
| 2    | 3497,11                    | 28587                                            | 12  | 3400,70                    | 29397                              |
| 3    | 3485,34                    | 28684                                            | 13P | 3397,0                     | 29430                              |
| 4    | 3474,38                    | 28774                                            | 14  | 3329,8                     | 30023                              |
| 5    | 3458,91                    | 28902                                            | 15  | 3294,1                     | 30348                              |
| 6    | 3445,22                    | 29017                                            | 16  | 3257,2                     | 30692                              |
| 7    | 3436,30                    | 29093                                            | 17  | 3186,1                     | 31376                              |
| 8    | 3427,12                    | 29171                                            | 18  | 3116,6                     | 32076                              |
| 9    | 3418,50                    | 29244                                            | 19  | 3047,6                     | 32802                              |
| 10   | 3410,77                    | 29311                                            | 20  | 3020,4                     | 33097                              |
| ..   |                            |                                                  |     |                            |                                    |

\*) liczby falowe zredukowano do próżni ; Q1 - kwazilinie,  
P - pasma

TABELA XI. Zestawienie częstości drgań podstawowych ( $\nu$  w  $\text{cm}^{-1}$ ) benzo [h] naftyrydyn zidentyfikowanych w widmach luminescencji i w widmach podczerwonych

| 1,5-BN                |          | 1,6-BN                |                       |          | 4,6-BN                |                       |          | Prawdopodobna symetria drgań |
|-----------------------|----------|-----------------------|-----------------------|----------|-----------------------|-----------------------|----------|------------------------------|
| $T_1 \rightarrow S_0$ | IR       | $S_1 \rightarrow S_0$ | $T_1 \rightarrow S_0$ | IR       | $S_1 \rightarrow S_0$ | $T_1 \rightarrow S_0$ | IR       |                              |
| 235                   | nie bad. | 232                   | 232                   | nie bad. | 270                   | -                     | nie bad. | a'                           |
| <u>421</u> *          | 423      | 415                   | <u>417</u>            | 414      | 417                   | <u>412</u>            | 412      | a'                           |
| -                     |          | 545                   | 545                   | 540-60 ? | 565                   | -                     | 550, 558 | a'                           |
| 617                   | 620      | 614                   | 606                   | 618      | -                     | -                     |          | a'                           |
|                       |          | <u>705</u>            | -                     | 710      | 706                   | -                     | 710      | a'                           |
|                       |          | -                     | 739                   | 733      | -                     | -                     |          | a', a" ?                     |
| 835                   | 830      | -                     | 829                   | 810, 834 | -                     | 829                   | 827      | a"                           |
| -                     |          | 884                   | -                     | 890      | 870                   | -                     | 875      | a'                           |
| -                     |          | -                     | 928                   | 928      | -                     | 958                   | 945, 962 | a" ?                         |
| 1033                  | 1038     | 1023                  | 1022                  | 1020     | 1025                  | -                     | 1035     | a'                           |
| -                     |          | -                     | -                     |          | -                     | 1130                  | 1137     | a'                           |
| -                     |          | 1187                  | -                     | 1185     | 1167                  | -                     | 1158     | a'                           |
| -                     |          | 1324                  | -                     | 1320     | -                     | -                     |          | a'                           |
| <u>1396</u>           | 1390     | <u>1393</u>           | <u>1393</u>           | 1401     | <u>1366</u>           | -                     | 1370-80  | a'                           |
| -                     |          | 1413                  | -                     | 1440     | 1456                  | -                     | 1452     | a'                           |
| 1527                  | 1510     | -                     | 1521                  | 1513     | -                     | 1522                  | 1528     | a'                           |
| <u>1596</u>           | 1583-93  | <u>1602</u>           | <u>1607</u>           | 1593     | <u>1586</u>           | <u>1590</u>           | 1582     | a'                           |

\* ) Drgania silne podkreślono

TABELA XII . Wartości energii stanów singletowych benzo[h]naftyrydyn obliczone i wyznaczone z widm elektronowych w 77K

| 1,5-BN          |                   |      |                   | 1,6-BN          |                   |      |                   | 4,6-BN          |                   |      |                   | Fenantren       |                   |
|-----------------|-------------------|------|-------------------|-----------------|-------------------|------|-------------------|-----------------|-------------------|------|-------------------|-----------------|-------------------|
| Stan            | $E_{obl}$<br>[eV] | f    | $E_{obs}$<br>[eV] | Stan            | $E_{obl}$<br>[eV] | f    | $E_{obs}$<br>[eV] | Stan            | $E_{obl}$<br>[eV] | f    | $E_{obs}$<br>[eV] | Stan            | $E_{obl}$<br>[eV] |
| $1(n, \pi^*)$   | 3.45              |      | 3.53              |                 |                   |      |                   |                 |                   |      |                   |                 |                   |
| $1(\pi, \pi^*)$ | 3.50              | 0.27 | 3.61              | $1(\pi, \pi^*)$ | 3.59              | 0.03 | 3.62              | $1(\pi, \pi^*)$ | 3.53              | 0.06 | 3.62              | $1(\pi, \pi^*)$ | 3.59              |
|                 |                   |      |                   | $1(n, \pi^*)$   | 3.83              |      | nie obs.          | $1(n, \pi^*)$   | 3.79              |      | nie obs.          |                 |                   |
| $1(\pi, \pi^*)$ | 4.16              | 0.14 | 4.26              | $1(\pi, \pi^*)$ | 4.0               | 0.22 | 4.09              | $1(\pi, \pi^*)$ | 3.93              | 0.32 | 4.0               | $1(\pi, \pi^*)$ | 4.11              |
| $1(\pi, \pi^*)$ | 4.57              | 0.25 | 4.53              | $1(\pi, \pi^*)$ | 4.49              | 0.44 | nie obs.          | $1(\pi, \pi^*)$ | 4.53              | 0.30 | nie obs.          | $1(\pi, \pi^*)$ | 4.66              |



TABELA XIII. Analiza wibracyjna widma rozforescencji

1,5-BN w n-heksanie, 77K

| Lp. | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>*)</sup> | Nat. <sup>**)</sup> | Możliwe przyporządk.                                     | $\Delta\tilde{\nu}_{obl}-\Delta\tilde{\nu}_{obs.}$ |
|-----|---------------|-------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1   | 2             | 3                                               | 4                   | 5                                                        | 6                                                  |
| 1   | 4424,82       | 22593                                           | śr                  | 0 <sub>1</sub> -0 <sub>1</sub>                           |                                                    |
| 2   | 4437,27       | 22530                                           | bsil.               | 0 <sub>2</sub> -0 <sub>2</sub>                           |                                                    |
| 3   | 4450,09       | 22465                                           | sil.                | 0 <sub>3</sub> -0 <sub>3</sub>                           |                                                    |
| 4   | 4453,66       | 22447                                           | śr.sil.             | 0 <sub>4</sub> -0 <sub>4</sub>                           |                                                    |
| 5   | 4481,39       | 22308                                           | śr.sil.             | 0 <sub>2</sub> -235                                      | +13                                                |
| 6   | 4497,85       | 22227                                           | sł.r.               | 0 <sub>3</sub> -235                                      | -3                                                 |
| 7   | 4502,60       | 22203                                           | b.sł.r              | 0 <sub>4</sub> -235                                      | -9                                                 |
| 8   | 4509,45       | 22170                                           | śr.sł.              | 0 <sub>1</sub> -421                                      | -2                                                 |
| 9   | 4521,04       | 22113                                           | sil.                | 0 <sub>2</sub> -421                                      | +4                                                 |
| 10  | 4535,04       | 22044                                           | śr.sil.             | 0 <sub>3</sub> -421                                      | 0                                                  |
| 11  | 4538,94       | 22025                                           | śr.                 | 0 <sub>4</sub> -421                                      | -1                                                 |
| 12  | 4549,53       | 21974                                           | śr.                 | 0 <sub>1</sub> -617                                      | -2                                                 |
| 13  | 4560,94       | 21919                                           | śr.                 | 0 <sub>2</sub> -617                                      | +6                                                 |
| 14  | 4576,56       | 21845                                           | śr.sł.r             | 0 <sub>3,4</sub> -617                                    | -3                                                 |
| 15  | 4607,56       | 21698                                           | śr.                 | 0 <sub>2</sub> -835 1/lub<br>0 <sub>2</sub> -421 x 2     | +3<br>+10                                          |
| 16  | 4622,45       | 21628                                           | śr.                 | 0 <sub>3</sub> -835 1/lub<br>0 <sub>3</sub> -421 x 2     | -8<br>+5                                           |
| 17  | 4626,26       | 21610                                           | sł.                 | 0 <sub>4</sub> -835 1/lub<br>0 <sub>4</sub> -421 x 2     | -2<br>+5                                           |
| 18  | 4636,74       | 21561                                           | śr.sł.              | 0 <sub>1</sub> -1033 1<br>0 <sub>1</sub> -421-617        | +1<br>+6                                           |
| 19  | 4650,90       | 21495                                           | śr.                 | 0 <sub>2</sub> -1033 1<br>0 <sub>2</sub> -421-617        | -2<br>+3                                           |
| 20  | 4664,47       | 21433                                           | śr.r.               | 0 <sub>3,4</sub> -1033 1<br>0 <sub>3</sub> -421-617      | +1<br>+6                                           |
| 21  | 4700,86       | 21267                                           | śr.                 | 0 <sub>2</sub> -421 x 3 1/lub<br>0 <sub>2</sub> -421-835 | 0<br>-7                                            |
| 22  | 4717,77       | 21190                                           | śr.                 | 0 <sub>1</sub> -1396 1<br>0 <sub>3</sub> -421-835        | -7<br>-19                                          |
| 23  | 4730,47       | 21134                                           | śr.sil.             | 0 <sub>2</sub> -1396 1<br>0 <sub>1</sub> -617-835        | 0<br>-7                                            |

TABELA XIII c.d.

| 1  | 2       | 3     | 4          | 5                                   | 6   |
|----|---------|-------|------------|-------------------------------------|-----|
| 24 | 4743,59 | 21075 | sil.       | 0 <sub>3,4</sub> -1396 1            | +6  |
|    |         |       |            | 0 <sub>2</sub> -617-835 1           | +3  |
|    |         |       |            | 0 <sub>1</sub> -1527                | +9  |
| 25 | 4759,36 | 21005 | śr.sil.    | 0 <sub>1</sub> -1596 1              | +8  |
|    |         |       |            | 0 <sub>3</sub> -617-835 1           | -8  |
|    |         |       |            | 0 <sub>2</sub> -1527                | +2  |
| 26 | 4774,96 | 20937 | śr.sil.    | 0 <sub>2</sub> -1596                | +3  |
|    |         |       |            | 0 <sub>3</sub> -1527                | -1  |
| 27 | 4781,30 | 20909 | śr.sil.    | 0 <sub>2</sub> -235-1396            | +10 |
|    |         |       |            | 0 <sub>4</sub> -1527                | +11 |
| 28 | 5059,14 | 19761 | sł.rosn.   | 0 <sub>2</sub> -829-1607            | -2  |
| 29 | 5153,50 | 19399 | śr.rosn.   | 0 <sub>2</sub> -1393 x 2            | -10 |
| 30 | 5170,89 | 19334 | sł.rosn.   | 0 <sub>2</sub> -545-928-1393        | +5  |
| 31 | 5209,24 | 19191 | śr.sil.    | 0 <sub>2,3</sub> -1393-1607         | -4  |
| 32 | 5260,65 | 19004 | śr.rosn.   | 0 <sub>2,3</sub> -417-1393 x 2 1    | +12 |
|    |         |       |            | 0 <sub>2,3</sub> -1607 x 2          | +23 |
| 33 | 5323,91 | 18777 | śr.        | 0 <sub>2,3</sub> -417-1393-1607     | -1  |
| 34 | 5384,85 | 18569 | śr.rosn.   | 0 <sub>2,3</sub> -829-1393 x 2      | -11 |
| 35 | 5434,57 | 18396 | bsł.rosn.  | 0 <sub>2,3</sub> -829-1393-1607     | +30 |
| 36 | 5616,28 | 17801 | śr.sł.rosn | 0 <sub>2,3</sub> -1393 x 2 -1607    | -1  |
| 37 | 5682,21 | 17594 | śr.sł.     | 0 <sub>2,3</sub> -1393-1607 x 2     | +6  |
| 38 | 5757,64 | 17364 | śr.sł.     | 0 <sub>2,3</sub> -417-1393 x 2-1607 | -21 |
|    |         |       |            | 0 <sub>2,3</sub> -1607 x 3          | -10 |
| 39 | 5816,38 | 17187 | sł.        | 0 <sub>2,3</sub> -417-1393-1607 x 2 | +16 |
| 40 | 5883,85 | 16991 | sł.        | 0 <sub>2,3</sub> -829-1393 x 2-1607 | +18 |

\*) liczby falowe redukowane do próżni

\*\*) natężenie linii oceniano wizualnie

TABELA XIV. Analiza wibracyjna widma fosforescencji

1,6-BN w n-heksanie, 77K

| Lp. | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Natężenie <sup>(*)</sup> | Możliwe przyporz.                                                               | $\Delta\tilde{\nu}$ obl.<br>- $\Delta\tilde{\nu}_{obs}$ |
|-----|---------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1   | 2             | 3                                 | 4                        | 5                                                                               | 6                                                       |
| 1   | 4500,39       | 22215                             | śr.                      | 0-0 <sub>1</sub>                                                                |                                                         |
| 2   | 4504,28       | 22195                             | b.sil.                   | 0-0 <sub>2</sub>                                                                |                                                         |
| 3   | 4510,87       | 22163                             | śr.                      | 0-0 <sub>3</sub>                                                                |                                                         |
| 4   | 4517,53       | 22130                             | sł.                      | 0-0 <sub>4</sub>                                                                |                                                         |
| 5   | 4552,55       | 21960                             | śr.sł.                   | 0 <sub>2</sub> -235                                                             | 0                                                       |
| 6   | 4586,51       | 21797                             | śr.sł.                   | 0 <sub>1</sub> -417                                                             | -1                                                      |
| 7   | 4590,10       | 21780                             | sil.                     | 0 <sub>2</sub> -417                                                             | +2                                                      |
| 8   | 4597,28       | 21746                             | śr.sil.                  | 0 <sub>3</sub> -417                                                             | 0                                                       |
| 9   | 4618,70       | 21650                             | śr.                      | 0 <sub>2</sub> -545                                                             | 0 ?                                                     |
| 10  | 4631,51       | 21589                             | śr.                      | 0 <sub>4</sub> -545 i/lub<br>0 <sub>2</sub> -606                                | -3<br>0                                                 |
| 11  | 4659,51       | 21456                             | śr.sł                    | 0 <sub>2</sub> -739                                                             | 0                                                       |
| 12  | 4679,10       | 21366                             | śr.sil.                  | 0 <sub>2</sub> -829 i/lub<br>0 <sub>2</sub> -417 x 2                            | 0<br>+5                                                 |
| 13  | 4700,38       | 21269                             | śr.                      | 0 <sub>2</sub> -928                                                             | +2                                                      |
| 14  | 4708,96       | 21234                             | śr.sł.                   | 0 <sub>3</sub> -928                                                             | -1                                                      |
| 15  | 4721,67       | 21173                             | sł.rozm.                 | 0 <sub>2</sub> -1022 i/lub<br>0 <sub>2</sub> -417-606                           | 0<br>+1                                                 |
| 16  | 4765,33       | 20979                             | śr.sł.rozm               | 0 <sub>2</sub> -606 x 2                                                         | -4                                                      |
| 17  | 4783,60       | 20899                             | b.sł.rozm                | 0 <sub>2</sub> -545-739                                                         | -12                                                     |
| 18  | 4805,32       | 20804                             | sil.                     | 0 <sub>2</sub> -1393                                                            | +2                                                      |
| 19  | 4821,36       | 20735                             | śr.sil.                  | 0 <sub>4</sub> -1393 i<br>0 <sub>2</sub> -545-928 i<br>0 <sub>2</sub> -739 x 2? | -2<br>+13<br>-18                                        |
| 20  | 4835,52       | 20674                             | śr.                      | 0 <sub>2</sub> -1521 i/lub<br>0 <sub>2</sub> -606-928                           | 0<br>+13                                                |
| 21  | 4855,87       | 20588                             | sil.                     | 0 <sub>2</sub> -1607                                                            | 0                                                       |
| 22  | 4904,74       | 20383                             | śr.                      | 0 <sub>2</sub> -417-1393                                                        | -2                                                      |
| 23  | 4919,45       | 20322                             | śr.                      | 0 <sub>4</sub> -417-1393?                                                       | +2                                                      |

TABELA XIV c.d.

| 1  | 2       | 3     | 4          | 5                                                                                      | 6               |
|----|---------|-------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 24 | 4933,32 | 20265 | sł.rozm.   | 0 <sub>2</sub> -545-1393                                                               | +8              |
| 25 | 4955,86 | 20173 | śr.sil.    | 0 <sub>2</sub> -417-1607                                                               | +2              |
| 26 | 5006,97 | 19966 | śr.rozm    | 0 <sub>2</sub> -829-1393                                                               | -7              |
| 27 | 5033,67 | 19861 | b.sł.rozm. | 0 <sub>2</sub> -928-1393 i<br>0 <sub>2</sub> -829-1521?                                | -13<br>+16      |
| 28 | 4791,56 | 20864 | sil.       | 0 <sub>3</sub> -1596                                                                   | -5              |
| 29 | 4795,51 | 20847 | śr.sil.    | 0 <sub>4</sub> -1596 i<br>0 <sub>2</sub> -421 x 4 i/lub<br>0 <sub>2</sub> -835 x 2     | -4<br>+1<br>-13 |
| 30 | 4812,50 | 20774 | sł.        | 0 <sub>1</sub> -421-1396 i<br>0 <sub>3</sub> -421 x 4 i/lub<br>0 <sub>3</sub> -835 x 2 | -2<br>-7<br>-21 |
| 31 | 4826,80 | 20712 | śr.        | 0 <sub>2</sub> -421-1396                                                               | -1              |
| 32 | 4840,24 | 20654 | śr.sil.    | 0 <sub>3</sub> -421-1396 i<br>0 <sub>1</sub> -421-1527                                 | +6<br>+9        |
| 33 | 4857,42 | 20581 | śr.        | 0 <sub>1</sub> -421-1596 i<br>0 <sub>2</sub> -421-1527                                 | +5<br>-1        |
| 34 | 4871,32 | 20523 | śr.        | 0 <sub>2</sub> -421-1596 i<br>0 <sub>3,4</sub> -421-1527                               | +8<br>+6        |
| 35 | 4890,71 | 20441 | śr.sil.    | 0 <sub>3</sub> -421-1596 i<br>0 <sub>2</sub> -421 x 5                                  | -7<br>-167      |
| 36 | 4924,06 | 20303 | sł.        | 0 <sub>2</sub> -835-1396                                                               | +4              |
| 37 | 4941,72 | 20230 | sł.        | 0 <sub>2</sub> -835-1396                                                               | -4              |
| 38 | 4955,37 | 20174 | śr.sł      | 0 <sub>1</sub> -1033-1396                                                              | +10             |
| 39 | 4972,41 | 20105 | sł.        | 0 <sub>2</sub> -835-1596 i<br>0 <sub>2</sub> -1033-1396                                | +6<br>+4        |
| 40 | 4985,96 | 20039 | b.sł.      | 0 <sub>3</sub> -835-1596 i<br>0 <sub>3</sub> -1033-1396                                | +5<br>+3        |
| 41 | 5027,17 | 19886 | bbsł.r.    | 0 <sub>3,4</sub> -1033-1527                                                            | -10             |
| 42 | 5079,49 | 19682 | śr.        | 0 <sub>2</sub> -1396 x 2                                                               | -8              |
| 43 | 5079,49 | 19682 | śr.        | 0 <sub>3</sub> -1396 x 2                                                               | -9              |
| 44 | 5091,32 | 19636 | śr.        | 0 <sub>4</sub> -1396 x 2                                                               | -19             |
| 45 | 5111,89 | 19557 | sł.        | 0 <sub>2</sub> -1396-1596                                                              | +19             |
| 46 | 5138,39 | 19456 | sil.       | 0 <sub>3,4</sub> -1396-1596                                                            | -17             |
| 47 | 5175,58 | 19316 | sł.        | 0 <sub>2</sub> -1596 x 2                                                               | -22             |

TABELA XIV c.d.

| 1  | 2       | 3     | 4       | 5                                     | 6   |
|----|---------|-------|---------|---------------------------------------|-----|
| 48 | 5190,93 | 19259 | śr.sil. | $O_{3,4}-1596 \times 2$               | -14 |
| 49 | 5225,73 | 19131 | sł      | $O_{2-421-1396-1596} 1$               | +14 |
|    |         |       |         | $O_{3-835} \times 4$                  | +6  |
| 50 | 5250,06 | 19042 | śr.     | $O_{3,4}-421-1396-1596$               | -10 |
| 51 | 5288,82 | 18903 | sł.     | $O_{2-421-1596} \times 2 1$           | -11 |
|    |         |       |         | $O_{2-835-1396} \times 2$             | 0   |
| 52 | 5304,51 | 18847 | śr.sł.  | $O_{3,4}-421-1596 \times 2 1$         | -5  |
|    |         |       |         | $O_{3,4}-835-1396 \times 2$           | +9  |
| 53 | 5356,55 | 18664 | sł.     | $O_{3,4}-835-1396-1596$               | +26 |
| 54 | 5471,90 | 18270 | śr.     | $O_{3,4}-1396 \times 3 1$             | -7  |
|    |         |       |         | $O_{3-835} \times 5$                  | -20 |
| 55 | 5531,33 | 18075 | śr.     | $O_{3,4}-1396 \times 2 -1596$         | -2  |
| 56 | 5594,66 | 17869 | śr.sł.  | $O_{3,4}-1396-1596 \times 2$          | -8  |
| 57 | 5658,50 | 17668 | śr.sł.  | $O_{3,4}-1596 \times 3$               | -9  |
| 58 | 5726,86 | 17457 | sł.r.   | $O_{3,4}-421-1396-1596 \times 2$      | +1  |
|    |         |       |         | $O_{3-835} \times 6$                  | +2  |
| 59 | 5775,09 | 17311 | b.sł.r. | $O_{3,4}-421-1527-1596 \times 2$      | -14 |
| 60 | 5914,16 | 16904 | b.sł.r. | $O_{3,4}-1396 \times 4$               | +23 |
| 61 | 5984,25 | 16706 | sł.r.   | $O_{3,4}-1396 \times 3-1596$          | +25 |
| 62 | 6056,0  | 16508 | b.sł.r. | $O_{3,4}-1396 \times 2-1596 \times 2$ | +27 |
| 63 | 6137,11 | 16290 | sł      | $O_{3,4}-1396-1596 \times 3$          | +9  |
| 64 | 6213,44 | 16090 | śr.     | $O_{3,4}-1596 \times 4$               | +9  |

\*) Liczby falowe redukowane do próżni

\*\*) Natężenie linii oceniano wizualnie

sil. - silna, śr. - średnia, sł. - słaba, r. - rozmyta

TABELA XV .

Analiza wibracyjna widma fosforescencji 4,6-BN

w n-heksanie, 77K

| LP | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}^*)$ [cm <sup>-1</sup> ] | Natężenie <sup>**)</sup> | Możliwe przypisanie                         | $\Delta\nu$ obl-<br>obh |
|----|---------------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|
| 1  | 4483,70       | 22297                                | śr.r.                    | $O_1-O_1$ (?)                               |                         |
| 2  | 4504,20       | 22195                                | sil.                     | $O_2-O_2$                                   |                         |
| 3  | 4589,50       | 21783                                | sil.                     | $O_2-412$                                   | 0                       |
| 4  | 4679,10       | 21366                                | śrsł.                    | $O_2-829$                                   | 0                       |
| 5  | 4707,40       | 21237                                | śrsł.                    | $O_2-958$                                   | 0                       |
| 6  | 4745,80       | 21065                                | śrsł.                    | $O_2-1130$                                  | 0                       |
| 7  | 4798,80       | 20833                                | śrsil.                   | $O_2-412-958$                               | +8                      |
| 8  | 4835,9        | 20673                                | sł.                      | $O_2-1522$ i/lub<br>$O_2-412-1130$          | 0<br>+20                |
| 9  | 4851,80       | 20605                                | śrsil.                   | $O_2-1590$                                  | 0                       |
| 10 | 4896,90       | 20415                                | bsł.                     | $O_2-829-958$                               | +7                      |
| 11 | 4952,70       | 20185                                | śrsł.                    | $O_2-412-1590$                              | -8                      |
| 12 | 5142,70       | 19440                                | bbsł.r.                  | $O_2-1130-1590?$                            | -35                     |
| 13 | 5200,60       | 19223                                | śrsł.                    | $O_2-1362-1590$ i/lub<br>$O_2-412-958-1590$ | -20<br>-12              |
| 14 | 5251,7        | 19036                                | śrsł.                    | $O_2-1590 \times 2$                         | +21                     |
| 15 | 5310,7        | 18825                                | bsł.                     | $O_2-829-958-1590$                          | +7                      |

\*) liczby falowe redukowane do próżni

\*\*) natężenia linii oceniano wizualnie

TABELA XVI.

a) Wartości czasów życia fosforescencji benzo[h]naftyrydyn  
w różnych środowiskach ( $c=10^{-4}\text{M}$ ,  $T=77\text{K}$ )

| MATRYCA     | $\tau_{\text{ph}} [\text{s}]$ |        |        |
|-------------|-------------------------------|--------|--------|
|             | 1,5-BN                        | 1,6-BN | 4,6-BN |
| n-pentan    | 0.73                          | 0.44   | 0.55   |
| n-heksan    | 0.74                          | 0.61   |        |
| n-heptan    | 0.75                          | 0.67   |        |
| n-oktan     | 0.78                          | 0.65   |        |
| MCH kryst.  | 0.65                          | 0.62   |        |
| MCH szklivo | 0.80                          | 0.80   | 0.70   |
| n-butanol   | 1.20                          | 0.95   |        |

b) Zależność  $\tau_{\text{ph}}$  od stężenia badanej substancji w matrycy  
n-heksanowej ( $T=77\text{K}$ )

| stężenie<br>cząsteczka | $\tau_{\text{ph}} [\text{s}]$ |                     |                     |
|------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
|                        | $10^{-3} \text{ M}$           | $10^{-4} \text{ M}$ | $10^{-5} \text{ M}$ |
| 1,5-BN                 | 0.72                          | 0.74                | 0.80                |
| 1,6-BN                 | 0.55                          | 0.61                | 0.65                |

TABELA XVII. Położenia linii multipletów 0-0 w widmach  
absorpcji i emisji 5,12-DAT(77K)

| MATRYCA   | $S_1 \leftarrow S_0$                     | $S_1 \rightarrow S_0$                   | $T_1 \rightarrow S_0$                          |
|-----------|------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|
| n-pentan  | 29390                                    | 29395                                   | 23754<br>23708<br>23625                        |
| n-butanol | 29420                                    | 29338                                   | 23740                                          |
| n-heksan  | 29454<br><u>29429</u><br>29399<br>29373  | 29459<br><u>29427</u><br>29395<br>29369 | <u>23664</u><br>23637<br>23616<br>23571        |
| n-heptan  | 29500<br>29467<br>29427<br><u>29379</u>  | 29500<br>29468<br>29425<br><u>29379</u> | 23674<br><u>23637</u><br><u>23621</u><br>23609 |
| n-oktan   | 29380<br>29340<br>linia<br>niewidoczna } | 29383<br>29337<br>29307                 | 23658<br><u>23644</u><br><u>23629</u><br>23609 |



TABELA XVIII. Analiza wibracyjna widma absorpcji  $S_1 \leftarrow S_0$   
5,12-DAT w n-heksanie 77K

| Lp. | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Natęż. <sup>*)</sup> | Możliwe przyporz.         | $\Delta \tilde{\nu}_{\text{calc.}} - \Delta \tilde{\nu}_{\text{obs.}}$ |
|-----|---------------|-----------------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 1   | 2             | 3                                 | 4                    | 5                         | 6                                                                      |
| 1   | 3403,46       | 29373                             | śr.sł.               | 0-0 <sub>1</sub>          |                                                                        |
| 2   | 3400,46       | 29399                             | sł.                  | 0-0 <sub>2</sub>          |                                                                        |
| 3   | 3397,01       | 29429                             | śr.sil.              | 0-0 <sub>3</sub>          |                                                                        |
| 4   | 3394,24       | 29454                             | śr.rozm.             | 0-0 <sub>4</sub>          |                                                                        |
| 5   | 3387,41       | 512                               | b.sł.                | 0 <sub>1</sub> -130       | -9                                                                     |
| 6   | 3382,41       | 550                               | b.sł.                | 0 <sub>3</sub> -130       | +9                                                                     |
| 7   | 3370,60       | 659                               | b.sł.                | 0 <sub>3</sub> -230       | 0                                                                      |
| 8   | 3349,89       | 843                               | śr.sł.               | 0 <sub>3</sub> -414       | 0                                                                      |
| 9   | 3342,30       | 911                               | b.sł.                | 0 <sub>3</sub> -230 x 2?  |                                                                        |
| 10  | 3328,68       | 30033                             | sł.                  | 0 <sub>1</sub> -660       | 0                                                                      |
| 11  | 3322,52       | 89                                | sil.                 | 0 <sub>3</sub> -660       | 0                                                                      |
| 12  | 3312,23       | 182                               | śr.sil.              | 0 <sub>3</sub> -753       | 0                                                                      |
| 13  | 3309,42       | 208                               | śr.sł.               | 0 <sub>4</sub> -753 1     | -1                                                                     |
|     |               |                                   |                      | 0 <sub>3</sub> -130-660   | +11                                                                    |
| 14  | 3293,54       | 354                               | śr.sil.              | 0 <sub>3</sub> -925 1     | 0                                                                      |
|     |               |                                   |                      | 0 <sub>3</sub> -230-660   | -22                                                                    |
| 15  | 3283,98       | 442                               | sł.                  | 0 <sub>2</sub> -1045 1    | +2                                                                     |
|     |               |                                   |                      | 0 <sub>1</sub> -1075      | +6                                                                     |
| 16  | 3280,45       | 475                               | śr.                  | 0 <sub>3</sub> -1045 1    | -1                                                                     |
|     |               |                                   |                      | 0 <sub>2</sub> -1075      | -1                                                                     |
| 17  | 3274,12       | 533                               | bbsł.                | 0 <sub>2</sub> -1135 1    | +1                                                                     |
|     |               |                                   |                      | 0 <sub>3,4</sub> -1075 1  | -4                                                                     |
|     |               |                                   |                      | 0 <sub>3,4</sub> -414-660 | -17                                                                    |

TABELA XVIII c.d.

| 1  | 2       | 3     | 4       | 5                          | 6   |
|----|---------|-------|---------|----------------------------|-----|
| 18 | 3270,56 | 566   | śr.sil. | 0 <sub>3</sub> -1135       | -2  |
| 19 | 3265,62 | 612   | śr.sil. | 0 <sub>3</sub> -1184       | 0   |
| 20 | 3260,25 | 663   | śr.sil. | 0 <sub>3</sub> -1234       | 0   |
| 21 | 3253,87 | 723   | sł.     | 0 <sub>2</sub> -1323 1     | -1  |
|    |         |       |         | 0 <sub>1</sub> -660 x 2    | -20 |
| 22 | 3250,89 | 751   | śr.sł.  | 0 <sub>3</sub> -1323 1     | +1  |
|    |         |       |         | 0 <sub>3</sub> -660 x 2    | -2  |
| 23 | 3249,78 | 762   | śr.     | 0 <sub>1</sub> -1398       | +9  |
| 24 | 3246,3  | 795   | śr.     | 0 <sub>2</sub> -1398 1     | +2  |
|    |         |       |         | 0 <sub>1</sub> -1429       | +7  |
| 25 | 3242,87 | 827   | bsil.   | 0 <sub>3</sub> -1398       | 0   |
|    |         |       |         | 0 <sub>2</sub> -1429       | +1  |
| 26 | 3239,04 | 865   | sil.    | 0 <sub>4</sub> -1398 1     | -13 |
|    |         |       |         | 0 <sub>3,4</sub> -1429 1   | -5  |
|    |         |       |         | 0 <sub>3,4</sub> -660-753  | -10 |
| 27 | 3231,56 | 946   | śr.sil. | 0 <sub>3</sub> -130-1398   | +11 |
| 28 | 3226,11 | 987   | śr.sł.  | 0 <sub>3</sub> -130-1429   | +1  |
| 29 | 3223,70 | 31011 | śr.sł   | 0 <sub>3</sub> -660-925    | +3  |
| 30 | 3214,48 | 3199  | sł.     | 0 <sub>3</sub> -230-1429   | -11 |
| 31 | 3211,71 | 31126 | śr.sł.  | 0 <sub>3</sub> -660-1045   | +8  |
| 32 | 3206,50 | 31177 | sł.     | 0 <sub>3</sub> -660-1075   | -14 |
| 33 | 3201,01 | 31230 | sł.     | 0 <sub>3</sub> -414-1398 1 | +11 |
|    |         |       |         | 0 <sub>3</sub> -660-1135   | -6  |
| 34 | 3197,88 | 31261 | śr.     | 0 <sub>3</sub> -414-1429 1 | +11 |
|    |         |       |         | 0 <sub>3</sub> -660-1184   | +12 |
| 35 | 3194,87 | 31290 | śr.     | 0 <sub>3</sub> -925 x 2    | -11 |

TABELA XVIII c.d.

| 1   | 2       | 3         | 4         | 5                   | 6         |
|-----|---------|-----------|-----------|---------------------|-----------|
| 36. | 3191,53 | 31323     | sł.       | $O_3$ -660-1234     | 0         |
| 37. | 3186,78 | 31370     | śr.rozm.  | $O_3$ -753-1184     | -4        |
| 38. | 3183,29 | 31404     | sil.      | $O_3$ -660-1323     | +8        |
| 39. | 3175,75 | 31478     | sil.      | $O_3$ -660-1398     | +9        |
| 40. | 3172,3  | 31513     | sil.      | $O_3$ -660-1429     | +8        |
| 41. | 3170,68 | 31529     | sł.       | $O_3$ -925-1184     | +9        |
| 42. | 3168,01 | 31555     | śr.sil.   | $O_3$ -753-1398     | +25       |
| 43. | 3159,94 | 31637     | śr.sł.    | $O_{3,4}$ -753-1429 | +13       |
| 44. | 3155,72 | 31679     | śr.       | $O_3$ -660 x 2-925  | -5        |
| 45. | 3149,28 | 31743     | sł.       | $O_3$ -925-1398     | +9        |
| 46. | 3145,06 | 31785     | śr.sł.    | $O_3$ -925-1429     | -2        |
| 47. | 3137,96 | 31859     | śr.sil.   | $O_3$ -1045-1398    | +13       |
| 48. | 3132,08 | 31913     | śr.       | $O_3$ -1075-1398 1  | -15       |
|     |         |           |           | $O_3$ -1045-1429    | -14       |
| 49. | 3126,56 | 31973     | sł.       | $O_3$ -1135-1398    | -11       |
| 50. | 3123,04 | 32011     | śr.sil.   | $O_3$ -1184-1398    | 0         |
| 51. | 3117,51 | 32067     | śr.       | $O_3$ -1234-1398    | -6        |
| 52. | 32142   | 53. 32194 | 54. 32267 | 55. 32287           | 56. 32464 |
| 57. | 32538   |           |           |                     |           |
| 58. | 32662   | 59. 32784 | 60. 32846 | 61. 32874           | 62. 32930 |
| 63. | 33008   |           |           |                     |           |
| 64. | 33115   | 65. 33227 | 66. 33283 | 67. 33380           | 68. 33516 |
| 69. | 33644   |           |           |                     |           |
| 70. | 33740   | 71. 33833 | 72. 33927 | 73. 34007           | 74. 34135 |
| 75. | 34313   |           |           |                     |           |
| 76. | 34407   | 77. 34516 |           |                     |           |

\*) liczby falowe redukowane do próżni

\*\*) natężenie linii oceniano wizualnie

(linie 52 - 77 odpowiadają przejściom wibronowym poza pierwszym przejściem elektronowym  $S_1(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$ .)

TABELA XIX. Zestawienie częstości drgań podstawowych  
aktywnych w widmach elektronowych i w pod-  
czerwieni 5,12-DAT

| $S_1 \leftarrow S_0$ | $S_1 \rightarrow S_0$ | $T_1 \rightarrow S_0$ |         | IR       | Sym.          |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|----------|---------------|
|                      |                       | n-heksan              | $CCl_4$ |          |               |
| 130                  | 156                   | 158                   | 158     | nie bad. | ?             |
| 230                  | 229                   | -                     | -       | 225      | $(a_1 b_1)?$  |
| -                    | -                     | 272                   | 285     | 275      | $a_1$ ?       |
| -                    | -                     | 405                   | -       | 403      | $a_1$         |
| 414                  | 413                   | 417                   | 407     | 410      | $a_1$         |
| -                    | -                     | <u>433</u>            | ?       | 425      | $b_2$         |
| -                    | -                     | 552                   | 555     | 553      | $a_1$ ?       |
| -                    | -                     | <u>586</u>            | ?       | 580      | $b_2$         |
| -                    | 615                   | 617                   | 617     | 619      | $a_1$         |
| <u>660</u>           | <u>691</u>            | <u>696</u>            | 706     | 690      | $a_1$         |
| -                    | -                     | 748                   | 749     | 739      | $b_2$         |
| 753                  | 788                   | -                     | -       | 786      | $(a_1, b_1)?$ |
| -                    | -                     | <u>798</u>            | 796     | 791      | $b_2$         |
| -                    | 807                   | -                     | -       | 802      | $(a_1, b_1)?$ |
| 925                  | -                     | -                     | -       | -        | $a_1$ ?       |
| 1045                 | 1044                  | 1045                  | 1053    | 1040     | $a_1$         |
| 1135                 | 1158                  | -                     | -       | 1040     | $a_1, b_1$    |
| 1184                 | 1196                  | -                     | -       | 1095     | $a_1, b_1$    |
| 1234                 | 1237                  | -                     | -       | 1235     | $a_1, b_1$    |
| -                    | -                     | <u>1265</u>           | ?       | 1270     | $b_2$         |
| 1323                 | <u>1330</u>           | <u>1330</u>           | 1330    | 1325     | $a_1$         |

TABELA c.d.

| 1           | 2           | 3                    | 4        | 5    | 6       |
|-------------|-------------|----------------------|----------|------|---------|
| <u>1398</u> | <u>1398</u> | <u>1399</u>          | 1404     | 1395 | $a_1$   |
| <u>1429</u> | <u>1430</u> | 1448 <sup>*)?</sup>  | 1450     | 1420 | $a_1$ ? |
| -           | -           | <u>1580</u>          | 1600     | 1575 | $a_1$   |
| -           | -           | <u>1600</u>          |          | 1585 | $a_1$   |
| -           | -           | <u>1614</u>          |          | ?    | $a_1$   |
| -           | -           | 3024 <sup>**)?</sup> | nie bad. | 3020 | $a_1$   |

\*) Nie wykluczona kombinacja z udziałem drgań 696 i 748  $\text{cm}^{-1}$

\*\*) Nie wykluczona kombinacja z udziałem drgań 1399 i 1614  $\text{cm}^{-1}$

TABELA XX. Analiza wibracyjna widma absorpcji  $S_1 \leftarrow S_0$ 

5,12-DAT w n-heptanolu, 77K

| Lp | $\lambda$ | $\text{cm}^{-1}$ | Natęż.       | Możliwe przyporządk. | $\Delta \nu_{\text{obs}} - \Delta \nu_{\text{calc}}$ |
|----|-----------|------------------|--------------|----------------------|------------------------------------------------------|
| 1  | 2         | 3                | 4            | 5                    | 6                                                    |
| 1  | 3440,70   | 29055            | śr.sł.       | $0-0_1$              |                                                      |
| 2  | 3431,81   | 29131            | sil.         | $0-0_2$              |                                                      |
| 3  | 3424,29   | 29194            | b.sł.        | $0-0_3$              |                                                      |
| 4  | 3419,22   | 29238            | śr.sil.      | $0-0_4$              |                                                      |
| 5  | 3398,08   | 29420            | śr.sil.rozm. | $0_2-289$            | 0                                                    |
| 6  | 3364,90   | 29710            | śr.          | $0_2-579$ 1          | 0                                                    |
|    |           |                  |              | $0_1-665$            | +10                                                  |
| 7  | 3355,23   | 29796            | sil.         | $0_2-665$            | 0                                                    |
|    |           |                  |              | $0_2-665$            | 0                                                    |
| 8  | 3346,94   | 29869            | śr.sil.      | $0_2-738$            | 0                                                    |
|    |           |                  |              | $0_3-665$            | -10                                                  |
| 9  | 3327,49   | 30044            | sil.         | $0_2-913$            | 0                                                    |
| 10 | 3309,72   | 30205            | śr.rozm.     | $0_1-1147$           | -3                                                   |
| 11 | 3301,60   | 30284            | sł.          | $0_2-579 \times 2$ 1 | +6                                                   |
|    |           |                  |              | $0_2-1147$           | -6                                                   |
| 12 | 3290,99   | 30377            | śr.sł.       | $0_2-579-665$ 1      | -2                                                   |
|    |           |                  |              | $0_4-1147$ 1         | +8                                                   |
|    |           |                  |              | $0_2-1243$           | -8                                                   |
| 13 | 3289,26   | 30477            | sł.          | $0_2-1346$ 1         | 0                                                    |
|    |           |                  |              | $0_2-665 \times 2$ 1 | -16                                                  |
|    |           |                  |              | $0_4-1243$           | +4                                                   |

TABELA XX c.d.

| 1  | 2       | 3     | 4           | 5                           | 6   |
|----|---------|-------|-------------|-----------------------------|-----|
| 14 | 3274,45 | 30531 | śr.         | O <sub>2</sub> -1400        | 0   |
| 15 | 3265,62 | 30614 | śr.sł.      | O <sub>2</sub> -579-913 1   | +9  |
|    |         |       |             | O <sub>2</sub> -738 x 2     | -7  |
| 16 | 3247,54 | 30783 | śr.sł.rozm. | O <sub>2</sub> -738-913     | -1  |
| 17 | 3236,22 | 30892 | śr.sł.rozm. | O <sub>4</sub> -738-913 1   | -3  |
|    |         |       |             | O <sub>2</sub> -579 x 3     | -24 |
| 18 | 3222,07 | 31027 | śr.rozm.    | O <sub>2</sub> -579-665 x 2 | +13 |

+ ) liczby falowe redukowane do próżni

+ + ) natężenia linii oceniano wizualnie

TABELA XXI Analiza wibracyjna widma fluorescencji 5,12-DAT  
w n-heksanie.

| Lp. | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Nateż.  | Możliwe przyp.          | $\Delta\tilde{\nu}_{\text{obs.}}$ |
|-----|---------------|-----------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1   | 3393,62       | 29459                             | śr.     | 0 <sub>1</sub>          |                                   |
| 2   | 3397,24       | 29427                             | śr.sil. | 0 <sub>2</sub>          |                                   |
| 3   | 3400,97       | 29395                             | śr.sł.  | 0 <sub>3</sub>          |                                   |
| 4   | 3403,91       | 29369                             | śr.sł.  | 0 <sub>4</sub>          |                                   |
| 5   | 3415,33       | 29271                             | b.sł.   | 0 <sub>2</sub> -156     | 0                                 |
| 6   | 3424,72       | 29191                             | sł.     | 0 <sub>2</sub> -229     | -7                                |
| 7   | 3427,12       | 29171                             | sł.     | 0 <sub>3</sub> -229     | +7                                |
| 8   | 3445,56       | 29015                             | śr.     | 0 <sub>2</sub> -413     | +1                                |
| 9   | 3449,85       | 28979                             | sł.     | 0 <sub>3</sub> -413     | -3                                |
| 10  | 3452,24       | 28957                             | sł.     | 0 <sub>4</sub> -413     | +1                                |
| 11  | 3469,85       | 28812                             | sil.    | 0 <sub>2</sub> -615     | 0                                 |
| 12  | 3478,86       | 28737                             | sil.    | 0 <sub>2</sub> -691     | +1                                |
| 13  | 3482,90       | 28703                             | sł.     | 0 <sub>3</sub> -691     | -1                                |
| 14  | 3490,83       | 28639                             | śr.sil. | 0 <sub>2</sub> -788     | 0                                 |
| 15  | 3493,06       | 28620                             | śr.sil. | 0 <sub>2</sub> -807     | 0                                 |
| 16  | 3516,40       | 28430                             | sł.     | 0 <sub>1</sub> -413-615 |                                   |
| 17  | 3519,08       | 28408                             | śr.     | 0 <sub>2</sub> -413-615 | +9                                |
|     |               |                                   |         | 0 <sub>1</sub> -1044    | -7                                |
| 18  | 3522,16       | 28383                             | sł.     | 0 <sub>2</sub> -1044    | 0                                 |
|     |               |                                   |         | 0 <sub>1</sub> -1071    | -5                                |
|     |               |                                   |         | 0 <sub>3</sub> -413-615 | -16                               |
| 19  | 3524,58       | 28364                             | śr.     | 0 <sub>3</sub> -1044    | +15                               |
|     |               |                                   |         | 0 <sub>2</sub> -1071    | +7                                |
| 20  | 3529,87       | 28321                             |         | 0 <sub>2</sub> -413-691 | -2                                |
|     |               |                                   |         | 0 <sub>3</sub> -1071    | -3                                |
|     |               |                                   |         | 0 <sub>4</sub> -1044    | -4                                |



TABELA XXI od.

| Lp. | $\lambda$ [ $\text{\AA}$ ] | $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Nateż.     | Możliwe przypor.     | $\Delta \nu_{\text{rel}} - \Delta \nu_{\text{obs}}$ |
|-----|----------------------------|------------------------------------|------------|----------------------|-----------------------------------------------------|
| 21  | 3536,36                    | 28 269                             | śr.sł.     | $0_2$ -1158          | 0                                                   |
|     |                            |                                    |            | $0_2$ -156-1020      | +18                                                 |
| 22  | 3541,23                    | 28 231                             | śr.        | $0_2$ -1196          | 0                                                   |
|     |                            |                                    |            | $0_2$ -413-788       | +5                                                  |
| 23  | 3546,30                    | 28 190                             | śr.sil.    | $0_2$ -615 x 2       | -7                                                  |
|     |                            |                                    |            | $0_2$ -1237          | 0                                                   |
|     |                            |                                    |            | $0_2$ -413-807       | -17                                                 |
| 24  | 3555,59                    | 28 117                             | sil.       | $0_2$ -615-691       | -4                                                  |
| 25  | 3558,07                    | 280 97                             | sil.       | $0_2$ -1330          | 0                                                   |
| 26  | 3564,06                    | 280 50                             | śr w tle.  | $0_2$ -691 x 2       | +5                                                  |
|     |                            |                                    |            | $0_1$ -1398          | -11                                                 |
| 27  | 3566,62                    | 28030                              | b.sil.     | $0_2$ -1398          | +1                                                  |
|     |                            |                                    |            | $0_1$ -1430          | +1                                                  |
|     |                            |                                    |            | $0_3$ -691 x 2       | +17                                                 |
| 28  | 3572,82                    | 27981                              | sil.       | $0_4$ -1398          | +10                                                 |
|     |                            |                                    |            | $0_{2,3}$ -1430      | 0                                                   |
| 29  | 3594,59                    | 27 812                             | sł.        | $0_2$ -229-1398      | +7                                                  |
| 30  | 3620,41                    | 27 614                             | śr.sł.     | $0_2$ -413-1398      | -2                                                  |
| 31  | 3626,29                    | 27 569                             | śr.sł.     | $0_3$ -413-1398      | -15                                                 |
|     |                            |                                    |            | $0_2$ -413-1430      | -15                                                 |
|     |                            |                                    |            | $0_2$ -615 x 3       | -13                                                 |
| 32  | 3630,26                    | 27 538                             | sł.        | $0_3$ -413-1430      | -14                                                 |
| 33  | 3638,43                    | 27 477                             | śr.sł.zam. | $0_2$ -615-1330      | +5                                                  |
| 34  | 3644,77                    | 27 429                             | śr.sł.     | $0_2$ -615-691 x 2 i | -1                                                  |
|     |                            |                                    |            | $0_2$ -807-1196      | +5                                                  |
| 35  | 3647,65                    | 27407                              | śr.sil.    | $0_2$ -615-1398      | -7                                                  |
| 36  | 3653,82                    | 27361                              | śr.        | $0_2$ -691 x 3       | +7                                                  |
| 37  | 3663,51                    | 27289                              | śr.        | $0_2$ -691-1430      | -17                                                 |

TABELA XXII. Wartości energii w [eV] wzbudzonych stanów  
singletowych 5,12-DAT obliczone i wyznaczone  
doświadczalnie

| 5.12-DAT                        |                   |       |                   | Trójfenylen |      |      |
|---------------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------------|------|------|
| Stan                            | $E_{obl}$<br>(eV) | f     | $E_{obs}$<br>(eV) | E (eV)      |      |      |
|                                 |                   |       |                   | [a]         | [b]  | [c]  |
| $^1(\pi, \pi^*)$ A <sub>1</sub> | 3.52              | 0.140 | 3.64              | 3.72        | 3.72 | 3.63 |
| $^1(n, \pi^*)$ B <sub>2</sub>   | 3.54              |       | nie obs.          |             |      |      |
| $^1(\pi, \pi^*)$ B <sub>1</sub> | 3.80              | 0.03  | ~4.0              | 4.05        | 4.33 | 4.27 |
| $^1(\pi, \pi^*)$ B <sub>1</sub> | 4.03              | 0.444 | ~4.8 *)           | 5.16        | 4.71 | 4.81 |

\*) Wartość wyznaczona z polaryzacyjnych widm wzbudzenia  
fluorescencji (rys. 12)

[a] N. Ham, K. Ruedenberg, J. Chem. Phys., 25, 1, 13 (1956)

[b] H. Zimmermann, N. Joop, Z. Elektrochem., 65, 138 (1961)

[c] R.S. Becker, I.S. Singh, E.A. Jackson, J. Chem. Phys.,  
38, 2144 (1963)

TABELA XXIII. Analiza wibracyjna widma fosforescencji

5,12-DAT w n-heksanie, 77K

| Lp | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}$ <sup>*)</sup> [cm <sup>-1</sup> ] | Natęż. <sup>**)</sup> | Możliwe przyp.        | $\Delta\tilde{\nu}_{\text{calc}} - \Delta\tilde{\nu}_{\text{obs.}}$ |
|----|---------------|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 1  | 2             | 3                                               | 4                     | 5                     | 6                                                                   |
| 1  | 4224,73       | 23664                                           | b.sil.                | (0-0) <sub>1</sub>    |                                                                     |
| 2  | 4229,39       | 23637                                           | sł.w tle              | (0-0) <sub>2</sub>    |                                                                     |
| 3  | 4233,17       | 23616                                           | śr.sil.               | (0-0) <sub>3</sub>    |                                                                     |
| 4  | 4241,33       | 23571                                           | śr.sł.r.              | (0-0) <sub>4</sub>    |                                                                     |
| 5  | 4253,10       | 23506                                           | śr.                   | 0 <sub>1</sub> -158   | 0                                                                   |
| 6  | 4274,40       | 23389                                           | śr.sil.               | 0 <sub>1</sub> -272   | -3                                                                  |
| 7  | 4277,01       | 23374                                           | sł.                   | 0 <sub>2</sub> -272   | -9                                                                  |
| 8  | 4283,73       | 23338                                           | sł.                   | 0 <sub>3</sub> -272   | -6                                                                  |
| 9  | 4298,31       | 23259                                           | śr.sil.               | 0 <sub>1</sub> -405   | 0                                                                   |
| 10 | 4300,37       | 23247                                           | śr.sil.               | 0 <sub>1</sub> -417   | 0                                                                   |
| 11 | 4303,62       | 23230                                           | b.sil.                | 0 <sub>1</sub> -433   | -1                                                                  |
| 12 | 4308,82       | 23203                                           | śr.sł.                | 0 <sub>2</sub> -433   | -1                                                                  |
| 13 | 4311,79       | 23186                                           | śr.sł.                | 0 <sub>3</sub> -433   | +3                                                                  |
| 14 | 4326,08       | 23109                                           | sil.                  | 0 <sub>1</sub> -555   | 0                                                                   |
| 15 | 4331,36       | 23081                                           | b.sil.                | 0 <sub>2</sub> -555 1 | -1                                                                  |
|    |               |                                                 |                       | 0 <sub>1</sub> -586   | +3                                                                  |
| 16 | 4337,81       | 23047                                           | sil.                  | 0 <sub>2</sub> -586   | -4                                                                  |
|    |               |                                                 |                       | 0 <sub>1</sub> -617   | 0                                                                   |
| 17 | 4340,65       | 23031                                           | bbsł.                 | 0 <sub>3</sub> -586 1 | +1                                                                  |
|    |               |                                                 |                       | 0 <sub>2</sub> -617   | ?                                                                   |
| 18 | 4351,83       | 22972                                           | b.sil.                | 0 <sub>1</sub> -696   | +4                                                                  |
| 19 | 4357,79       | 22941                                           | sł.                   | 0 <sub>2</sub> -696   | 0                                                                   |
| 20 | 4362,48       | 22916                                           | śr.                   | 0 <sub>3</sub> -696 1 | -4                                                                  |
|    |               |                                                 |                       | 0 <sub>1</sub> -748   | 0                                                                   |

TABELA XXIII o.d.

| 1  | 2       | 3      | 4       | 5                         | 6   |
|----|---------|--------|---------|---------------------------|-----|
| 21 | 4371,82 | 22 868 | b.sil.  | 0 <sub>1</sub> -798 1     | +2  |
|    |         |        |         | 0 <sub>3</sub> -748       | 0   |
| 22 | 4378,28 | 22 834 | śr.     | 0 <sub>2</sub> -798       | -5  |
| 23 | 4381,51 | 22 817 | śr.     | 0 <sub>3</sub> -798       | -1  |
| 24 | 4389,18 | 22 777 | sł.     | 0 <sub>4</sub> -798       | +4  |
| 25 | 4400,0  | 22 721 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -158-798   | +13 |
| 26 | 4405,91 | 22 691 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -272-696   | -5  |
| 27 | 4410,46 | 22667  | sil.    | 0 <sub>2</sub> -272-696 1 | -2  |
|    | ?       |        |         | 0 <sub>1</sub> -417-586   | +9  |
| 28 | 4415,11 | 22 643 | śr.     | 0 <sub>3</sub> -272-696 1 | -5  |
|    |         |        |         | 0 <sub>1</sub> -433-586   | -2  |
| 29 | 4419,54 | 22 619 | śr.sł   | 0 <sub>2</sub> -433-586 1 | +1  |
|    |         |        |         | 0 <sub>1</sub> -1045      | 0   |
| 30 | 4424,30 | 22 596 | śr.sł.  | 0 <sub>1</sub> -272-798 1 | +2  |
| 31 | 4429,93 | 22 567 | b.sł.   | 0 <sub>2</sub> -272-798 1 | 0   |
|    |         |        |         | 0 <sub>3</sub> -1045      | -4  |
| 32 | 4434,95 | 22 542 | śr.sil. | 0 <sub>3</sub> -272-798 1 | -4  |
|    |         |        |         | 0 <sub>1</sub> -433-696   | +7  |
| 33 | 4438,06 | 22 526 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -555-586 1 | +3  |
|    |         |        |         | 0 <sub>4</sub> -1045      | 0   |
| 34 | 4441,19 | 22 510 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -405-748   | -1  |
| 35 | 4450,65 | 22 462 | śr.     | 0 <sub>1</sub> -586-617   | +1  |
| 36 | 4457,98 | 22 426 | śr.sil. | 0 <sub>2</sub> -586-617 1 | -8  |
|    |         |        |         | 0 <sub>1</sub> -433-798 1 | -7  |
|    |         |        |         | 0 <sub>1</sub> -617 x 2   | -4  |
| 37 | 4464,03 | 22 395 | b.sil.  | 0 <sub>1</sub> -1265      | -4  |
| 38 | 4471,85 | 22 356 | sil.    | 0 <sub>3</sub> -1265 1    | +5  |

TABELA XXIII o.d.

| 1  | 2       | 3     | 4       | 5                                                                             | 6              |
|----|---------|-------|---------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 39 | 4475,38 | 22338 | b.sil.  | 0 <sub>1</sub> -330                                                           | +4             |
| 40 | 4478,54 | 22322 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -586-748                                                       | -8             |
| 41 | 4486,42 | 22283 | śr.sł.  | 0 <sub>3</sub> -1330                                                          | -3             |
| 42 | 4490,13 | 22265 | b.sil.  | 0 <sub>1</sub> -1399                                                          | 0              |
| 43 | 4494,21 | 22244 | b.sł.   | 0 <sub>2</sub> -1399                                                          | +6             |
| 44 | 4500,10 | 22215 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -1448 lub<br>0 <sub>1</sub> -696-748 1<br>0 <sub>3</sub> -1399 | -1<br>-5<br>-2 |
| 45 | 4505,37 | 22190 | sł.     | 0 <sub>2</sub> -1448 lub<br>0 <sub>2</sub> -696-748                           | +1<br>-3       |
| 46 | 4509,54 | 22169 | śr.     | 0 <sub>3</sub> -1448 lub<br>0 <sub>3</sub> -696-748 1<br>0 <sub>4</sub> -1399 | +1<br>-3<br>-3 |
| 47 | 4527,47 | 22081 | b.bsil. | 0 <sub>1</sub> -1580                                                          | -3             |
| 48 | 4531,58 | 22061 | b.bsil. | 0 <sub>2</sub> -1580 1<br>0 <sub>1</sub> -1600                                | +4<br>-3       |
| 49 | 4533,80 | 22050 | sil.    | 0 <sub>1</sub> -1614                                                          | 0              |
| 50 | 4537,25 | 22034 | śr.     | 0 <sub>3</sub> -1580 1<br>0 <sub>2</sub> -1600                                | -2<br>-3       |
| 51 | 4541,22 | 22014 | śr.     | 0 <sub>3</sub> -1600                                                          | -2             |
| 52 | 4548,69 | 21978 | sł.     | 0 <sub>4</sub> -1600                                                          | +7             |
| 53 | 4560,03 | 21924 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -158-1580                                                      | -2             |
| 54 | 4564,25 | 21903 | sil.    | 0 <sub>1</sub> -158-1600                                                      | -3             |
| 55 | 4574,71 | 21853 | śr.sł.  | 0 <sub>1</sub> -417-1399                                                      | +5             |
| 56 | 4578,59 | 21835 | śr.     | 0 <sub>1</sub> -555-1265                                                      | -9             |
| 57 | 4582,71 | 21815 | śr.sł.  | 0 <sub>1</sub> -272-1580                                                      | +3             |

TABELA XXIII o.d.

| 1  | 2       | 3      | 4           | 5                                 | 6   |
|----|---------|--------|-------------|-----------------------------------|-----|
| 58 | 4588,44 | 21788  | b. sil.     | 0 <sub>2</sub> -272-1580 1        | +3  |
|    |         |        |             | 0 <sub>1</sub> -272-1600          | -4  |
| 59 | 4591,88 | 21771  | sil.        | 0 <sub>3</sub> -272-1580 1        | +7  |
|    |         |        |             | 0 <sub>2</sub> -272-1600          | +6  |
| 60 | 4595,35 | 21755  | sil.        | 0 <sub>1</sub> -586-1330 1        | +7  |
|    |         |        |             | 0 <sub>3</sub> -272-1600          | +11 |
| 61 | 4605,31 | 21708  | sil.        | 0 <sub>3</sub> -586-1330 lub      | +8  |
|    |         |        |             | 0 <sub>1</sub> -696-1265 lub      | +5  |
|    |         |        |             | 0 <sub>1</sub> -555-1399          | -2  |
| 62 | 4610,11 | 21685  | śr.sł.      | 0 <sub>1</sub> -405-1580<br>1/lub | +8  |
|    |         |        |             | 0 <sub>2</sub> -555-1399          | +2  |
| 63 | 4613,64 | 21669  | śr.sil.     | 0 <sub>1</sub> -417-1580          | +2  |
| 64 | 4617,93 | 21649  | b.sil.rozm. | 0 <sub>1</sub> -417-1600 1        | +2  |
|    |         |        |             | 0 <sub>1</sub> -433-1580          | -2  |
| 65 | 4621,26 | 21 633 | b.sil.rozm. | 0 <sub>1</sub> -433-1600 1        | +2  |
|    |         |        |             | 0 <sub>2</sub> -433-1580          | +9  |
| 66 | 4627,80 | 21 602 | śr.         | 0 <sub>2</sub> -433-1600 1        | -2  |
|    |         |        |             | 0 <sub>3</sub> -433-1580 1        | -1  |
|    |         |        |             | 0 <sub>1</sub> -798-1265          | +1  |
| 67 | 4640,87 | 21 542 | sil.        | 0 <sub>1</sub> -798-1330          | +6  |
| 68 | 4648,68 | 21 505 | sil.        | 0 <sub>1</sub> -555-1600          | -4  |
| 69 | 4654,26 | 21 480 | sil.        | 0 <sub>2</sub> -555-1600 1        | -2  |
|    |         |        |             | 0 <sub>1</sub> -586-1600          | +2  |
| 70 | 4673,41 | 21392  | sil.        | 0 <sub>1</sub> -696-1580          | +4  |
| 71 | 4677,90 | 21371  | b.sil.rozm. | 0 <sub>2</sub> -696-1580 1        | +10 |
|    |         |        |             | 0 <sub>1</sub> -696-1600          | +3  |

TABELA XXIII c.d.

| 1  | 2        | 3      | 4           | 5                                   | 6   |
|----|----------|--------|-------------|-------------------------------------|-----|
| 72 | 46.85,15 | 21338  | śr.         | 0 <sub>3</sub> -696-1580 1          | -2  |
|    |          |        |             | 0 <sub>2</sub> -696-1600            | -3  |
| 73 | 4690,09  | 21316  | sł.         | 0 <sub>1</sub> -748-1600 1          | 0   |
|    |          |        |             | 0 <sub>3</sub> -696-1600            | -4  |
| 74 | 4696,22  | 21288  | śr.sil.     | 0 <sub>1</sub> -798-1580            | +2  |
| 75 | 4700,82  | 21267  | b.sil.      | 0 <sub>2</sub> -798-1580 1          | +8  |
| 76 | 4708,28  | 21233  | sil.        | 0 <sub>3</sub> -798-1580 1          | -5  |
|    |          |        |             | 0 <sub>2</sub> -798-1600            | -6  |
| 77 | 4715,63  | 21200  | śr.sł.      | 0 <sub>3</sub> -798-1600            | -18 |
| 78 | 4728,32  | 21143  | sł.         | 0 <sub>1</sub> -158-798-1580        | +15 |
| 79 | 4733,18  | 21122  | śr.sil.     | 0 <sub>1</sub> -158-798-1600 1      | +14 |
|    |          |        |             | 0 <sub>1</sub> -272-696-1580        | +6  |
| 80 | 4740,75  | 21088  | śr.         | 0 <sub>1</sub> -272-696-1600        | -8  |
|    |          |        |             | 0 <sub>2</sub> -272-696-1580        | -1  |
| 81 | 4746,23  | 21064  | śr.         | 0 <sub>2</sub> -272-696-1600 1      | -5  |
|    |          |        |             | 0 <sub>3</sub> -272-696-1580        | -4  |
| 82 | 4752,33  | 21036  | śr.sł.      | 0 <sub>3</sub> -272-696-1600<br>lub | -12 |
|    |          |        |             | 0 <sub>1</sub> -1045-1580           | -3  |
| 83 | 4757,41  | 21014  | śr.sł.      | 0 <sub>1</sub> -272-798-1580<br>lub | 0   |
|    |          |        |             | 0 <sub>1</sub> -1045-1600           | -5  |
| 84 | 4761,29  | 20997  | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -272-798-1600<br>lub | +3  |
|    |          |        |             | 0 <sub>1</sub> -1330 x 2            | -7  |
| 85 | 4771,98  | 20 950 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -433-696-1580<br>lub | -5  |
|    |          |        |             | 0 <sub>1</sub> -1265-896-748<br>lub | -5  |
|    |          |        |             | 0 -1330-1330                        |     |

TABELA XXIII c.d.

| 1   | 2       | 3      | 4            | 5                                                                                                 | 6              |
|-----|---------|--------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 86  | 4784,25 | 20 896 | śr.          | 0 <sub>1</sub> -417-748-1600;<br>0 <sub>1</sub> -433-748-1580 lub<br>0 <sub>1</sub> -696-748-1330 | -3<br>-7<br>15 |
| 87  | 4790,65 | 20868  | śr.sł.rozm.  | 0 <sub>1</sub> -417-798-1580<br>0 <sub>2</sub> -433-748-1580 lub<br>0 <sub>1</sub> -1399 x 2      | -1<br>7<br>+2  |
| 88  | 4794,64 | 20 851 | śr.sł.rozm.  | 0 <sub>1</sub> -417-798-1600<br>0 <sub>2</sub> -433-748-1580 lub<br>0 <sub>1</sub> -433-798-1580  | +2<br>-4<br>-2 |
| 89  | 4817,65 | 20 751 | śr.sł.       | 0 <sub>1</sub> -1330-1580 lub<br>0 <sub>1</sub> -617-696-1600                                     | -3<br>0        |
| 90  | 4821,22 | 20 736 | śr.sł.       | 0 <sub>1</sub> -1330-1600                                                                         | +2             |
| 91  | 4832,41 | 20 688 | śr.sł.       | 0 <sub>3</sub> -1330-1600<br>0 <sub>1</sub> -1399-1580                                            | +2<br>+3       |
| 92  | 4838,93 | 20 660 | śr. sł.      | 0 <sub>1</sub> -1399-1600<br>0 <sub>2</sub> -1399-1580                                            | -5<br>+2       |
| 93  | 4843,59 | 20 640 | śr. sł.      | 0 <sub>2</sub> -1399-1600<br>0 <sub>3</sub> -1399-1580 1<br>0 <sub>1</sub> -3024                  | +2<br>+3<br>0  |
| 94  | 4849,67 | 20614  | śr.sł.       | 0 <sub>3</sub> -1399-1600<br>0 <sub>2</sub> -3024                                                 | -3<br>+1       |
| 95  | 4869,81 | 20529  | b.sł.rozm.   | 0 <sub>1</sub> -748-798-1600                                                                      | +11            |
| 96  | 4887,32 | 20 455 | śr. rozm.    | 0 <sub>1</sub> -1600 x 2                                                                          | -9             |
| 97  | 4921,84 | 20 312 | sł. rozm.    | 0 <sub>1</sub> -158-1600 x 2                                                                      | +6             |
| 98  | 4955,63 | 20 173 | śr.sł. rozm. | 0 <sub>1</sub> -272-1600 x 2                                                                      | -19            |
| 99  | 4988,36 | 20 041 | śr.sł. rozm. | 0 <sub>1</sub> -433-1600 x 2                                                                      | +10            |
| 100 | 5010,89 | 19951  | śr. rozm.    | 0 <sub>1</sub> -696-3024                                                                          | +7             |



TABELA XXIII o.d.

| 1   | 2       | 3      | 4           | 5                                | 6   |
|-----|---------|--------|-------------|----------------------------------|-----|
| 101 | 5027,20 | 19 888 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -586-1600 x 2     | +10 |
| 102 | 5041,71 | 19 829 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -798-3024         | +13 |
| 103 | 5051,64 | 19 790 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -696-1600 x 2     | +12 |
| 104 | 5065,11 | 19 737 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -748-1600 x 2     | +20 |
| 105 | 5083,34 | 19 667 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -798-1600 x 2     | +1  |
| 106 | 5090,79 | 19 638 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>2</sub> -798-1600 x 2     | -1  |
| 107 | 5115,40 | 19 543 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -158-748-1600 x 2 | -15 |
| 108 | 5148,20 | 19 419 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -433-617-1600 x 2 | +5  |
| 109 | 5194,95 | 19 244 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -433-798-1600 x 2 | +11 |
| 110 | 5208,60 | 19 194 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -586-696-1600 x 2 | +12 |
| 111 | 5227,03 | 19 126 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -1330-1600 x 2    | -8  |
| 112 | 5266,58 | 18 983 | sł.rozm.    | 0 <sub>1</sub> -696-798-1600 x 2 | +13 |
| 113 | 5302,31 | 18 854 | sł.rozm.    | 0 <sub>1</sub> -1600 x 3         | -10 |
| 114 | 5339,94 | 18 722 | b.b.sł      | 0 <sub>1</sub> -158-1600 x 3     | +16 |
| 115 | 5371,50 | 18 612 | b.sł.       | 0 <sub>1</sub> -272-1600 x 3     | +20 |

\*) liczby falowe zredukowane do próżni

\* \*) Natężenie linii oceniano wizualnie

TABELA XXIV. Wartości  $\tau_{ph}$  5,12-DAT w różnych środowiskach  
(77K,  $c=10^{-4}M$ )

| Matryca                     | $\tau_{ph}$ [s] |
|-----------------------------|-----------------|
| n-pentan                    | 4.43 $\pm$ 0.05 |
| n-heksan                    | 4.59 $\pm$ 0.05 |
| n-heptan                    | 4.64 $\pm$ 0.04 |
| n-oktan                     | 4.65 $\pm$ 0.05 |
| izooktan                    | 4.70 $\pm$ 0.04 |
| metrylocykloheksan (kryst.) | 4.60 $\pm$ 0.04 |
| metrylocykloheksan (szkl.)  | 4.95 $\pm$ 0.05 |
| etanol                      | 6.30 $\pm$ 0.04 |
| n-butanol                   | 6.37 $\pm$ 0.03 |
| n-pentanol                  | 5.90 $\pm$ 0.05 |
| n-heksanol                  | 5.56 $\pm$ 0.04 |
| n-heptanol *)               | 5.20 $\pm$ 0.08 |
| n-oktanol *)                | 5.03 $\pm$ 0.03 |

\*) matryca mikrokrystaliczna

TABELA XXV. Położenie linii multipletów 0-0 w widmach elektronowych 4,10-DACH ( $\nu_{00}$  w  $\text{cm}^{-1}$ )

| Matryca<br>77K | Przejście elektronowe |                       |                       |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                | $S_1 \leftarrow S_0$  | $S_1 \rightarrow S_0$ | $T_1 \rightarrow S_0$ |
| n-heksan       | 27764                 | 27762                 | 20456                 |
|                | 27734                 | 27736                 | 20407                 |
|                | 27718                 | 27717                 | 20356                 |
|                | 27674                 | 27672                 | 20335                 |
|                | nie obs.              | 27645                 | 20256                 |
|                | 27592                 | 27593                 | 20218                 |
| n-heptan       | 27705                 | 27707                 | 20317                 |
|                | 27682                 | 27681                 | 20282                 |
|                | 27652                 | 27653                 |                       |
| n-oktan        | 27659                 | 27657                 | 20316                 |
|                | 27623                 | 27620                 | 20291                 |
|                | 27599                 | 27595                 | 20263                 |
|                |                       |                       | 20222                 |

TABELA XXVI. Analiza wibracyjna widma absorpcji  $S_1 \leftarrow S_0$ 

4,10-dwuazachryzenu w n-heptanie, w 77K

| Lp. | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}^{*)}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Nat. <sup>**)</sup> | Możliwe przyporządk.    | $\Delta\tilde{\nu}$ obl.<br>$-\Delta\tilde{\nu}$ obs. | Uwagi   |
|-----|---------------|----------------------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|---------|
| 1   | 2             | 3                                      | 4                   | 5                       | 6                                                     | 7       |
| 1   | 3615,3        | 27653                                  | sil.                | 0-0 <sub>1</sub>        |                                                       |         |
| 2   | 3611,3        | 27683                                  | b.sil.              | 0-0 <sub>2</sub>        |                                                       |         |
| 3   | 3608,2        | 27707                                  | śr.sil.             | 0-0 <sub>3</sub>        |                                                       |         |
| 4   | 3578,3        | 27938                                  | śr.sł.              | 0 <sub>1</sub> -285     | -1                                                    |         |
| 5   | 3574,8        | 27966                                  | sil.                | 0 <sub>2</sub> -285     | +2                                                    |         |
| 6   | 3571,4        | 27992                                  | sil.                | 0 <sub>3</sub> -285     | 0                                                     |         |
| 7   | 3554,6        | 28124                                  | sł.                 | 0 <sub>1</sub> -472     | +1                                                    |         |
| 8   | 3551,1        | 28152                                  | śr.                 | 0 <sub>2</sub> -472     | +3                                                    |         |
| 9   | 3547,1        | 28184                                  | bsł.                | 0 <sub>3</sub> -472     | -5                                                    |         |
| 10  | 3542,1        | 28224                                  | śr.sł.              | 0 <sub>1</sub> -285 x 2 | -1                                                    |         |
| 11  | 3539,0        | 28249                                  | śr.                 | 0 <sub>2</sub> -285 x 2 | +4                                                    |         |
| 12  | 3532,9        | 28297                                  | śr.sil.             | 0 <sub>1</sub> -645     | +1                                                    |         |
| 13  | 3529,2        | 28327                                  | b.sil.              | 0 <sub>2</sub> -645     | -1                                                    |         |
| 14  | 3526,0        | 28353                                  | śr.sł.              | 0 <sub>3</sub> -645     | 0                                                     |         |
| 15  | 3517,1        | 28424                                  | śr.sł.              | 0 <sub>1</sub> -771     | 0                                                     |         |
| 16  | 3513,4        | 28454                                  | śr.                 | 0 <sub>2</sub> -771     | 0                                                     |         |
| 17  | 3497,6        | 28584                                  | sł.                 | 0 <sub>1</sub> -285-645 | -1                                                    |         |
| 18  | 3494,2        | 28611                                  | śr.sil.             | 0 <sub>2</sub> -285-645 | +2                                                    |         |
| 19  | 3491,5        | 28633                                  | sł.                 | 0 <sub>2</sub> -285-645 | +4                                                    |         |
| 20  | 3483,9        | 28695                                  | śr.                 | 0 <sub>1</sub> -1038    | -4                                                    |         |
| 21  | 3480,8        | 28721                                  | śr.sil.             | 0 <sub>2</sub> -1038    | 0                                                     |         |
| 22  | 3478,1        | 28743                                  | śr.sł.              | 0 <sub>3</sub> -1038    | +2                                                    |         |
| 23  | 3460,4        | 28890                                  | śr.sł.              | 0 <sub>1</sub> -472-771 | +6                                                    | rozmyta |
| 24  | 3456,5        | 28923                                  | śr.sł.              | 0 <sub>2</sub> -472-771 | +3                                                    | rozmyta |
| 25  | 3441,7        | 29048                                  | śr.                 | 0 <sub>1</sub> -1392    | -3                                                    |         |

TABELA XXVI c.d.

| 1  | 2      | 3     | 4       | 5                              | 6   | 7       |
|----|--------|-------|---------|--------------------------------|-----|---------|
| 26 | 3438,7 | 29072 | b.bsil. | 0 <sub>1</sub> -1418 i         | -1  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -1392           | +3  |         |
| 27 | 3435,5 | 29099 | b.bsil. | 0 <sub>2</sub> -1418 i         | +2  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -1392           | 0   |         |
| 28 | 3432,4 | 29126 | sł.     | 0 <sub>3</sub> -1418           | -1  | silno   |
| 29 | 3424,6 | 29192 | sł.     | 0 <sub>1</sub> -771 x 2        | +3  | tylo    |
| 30 | 3421,4 | 29219 | sł.     | 0 <sub>2</sub> -771 x 2 i      | +6  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>1</sub> -1568           | +2  |         |
| 31 | 3417,5 | 29253 | śr.     | 0 <sub>2</sub> -1568           | -2  |         |
| 32 | 3405,4 | 29357 | b.sil.  | 0 <sub>1</sub> -285-1418 i     | -1  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -285-1392       | +3  |         |
| 33 | 3402,2 | 29384 | b.sil.  | 0 <sub>2</sub> -285-1418 i     | +2  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -285-1392       | 0   |         |
| 34 | 3484,5 | 29538 | śr.sł.  | 0 <sub>1</sub> -472-1418 i     | +5  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -472-1392       | +9  |         |
| 35 | 3380,7 | 29571 | śr.     | 0 <sub>2</sub> -472-1418 i     | +2  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -472-1392       | 0   |         |
| 36 | 3367,3 | 29689 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -645-1392       | +1  |         |
| 37 | 3363,7 | 29721 | sil.    | 0 <sub>2</sub> -645-1392 i     | -1  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>1</sub> -645-1418       | -5  |         |
| 38 | 3361,1 | 29744 | sil.    | 0 <sub>3</sub> -645-1392 i     | 0   |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -645-1418       | +2  |         |
| 39 | 3345,9 | 29878 | śr.     | 0 <sub>2</sub> -771-1418       | -6  |         |
| 40 | 3330,4 | 30017 | śr.sil. | 0 <sub>2</sub> -285-645-1418   | +14 |         |
| 41 | 3319,2 | 20119 | śr.sil. | 0 <sub>2</sub> -1038-1392      | -6  |         |
| 42 | 3297,8 | 30210 | śr.     | 0 <sub>1,2</sub> -472-771-1418 | -19 | rozmyta |
| 43 | 3278,7 | 30492 | sil.    | 0 <sub>1</sub> -1418 x 2 i/lub | -3  |         |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -1392-1418      | +1  |         |
| 44 | 3275,9 | 30517 | sil.    | 0 <sub>2</sub> -1418 x 2 i/lub | +2  |         |

TABELA XXVI c.d.

| 1  | 2      | 3     | 4   | 5                             | 6  | 7 |
|----|--------|-------|-----|-------------------------------|----|---|
|    |        |       |     | O <sub>3</sub> -1392-1418     | 0  |   |
| 45 | 3247,9 | 30781 | śr. | O <sub>2</sub> -285-1392-1418 | +7 |   |

\*) liczby falowe redukowane do rpóźni

\*\*) natężenia linii oceniano wizualnie;  
sil.-silna, śr.-średnia, sł.-słaba

TABELA XXVII. Analiza wibracyjna widma fluorescencji

4,10-dwuazachryzenu w n-heptanie, w 77K

| Lp | $\lambda [\text{\AA}]$ | $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ | Natęż. <sup>*)</sup> | Możliwe przyp.                                               | $\Delta\tilde{\nu}_{\text{obl.}}$<br>$\Delta\tilde{\nu}_{\text{obs}}$ | Uwagi |
|----|------------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------|
| 1  | 2                      | 3                              | 4                    | 5                                                            | 6                                                                     | 7     |
| 1  | 4920,6                 | 20317                          | b.sil.               | 0-0 <sub>1</sub>                                             |                                                                       |       |
| 2  | 4929,1                 | 20282                          | sil.                 | 0-0 <sub>2</sub>                                             |                                                                       | rozm. |
| 3  | 4992,3                 | 20025                          | b.sil.               | 0 <sub>1</sub> -292                                          | 0                                                                     |       |
| 4  | 5000,8                 | 19991                          | sil.                 | 0 <sub>2</sub> -292                                          | +1                                                                    | rozm. |
| 5  | 5015,9                 | 19931                          | śr.sil.              | 0 <sub>1</sub> -389                                          | +3                                                                    | tło   |
| 6  | 5026,5                 | 19889                          | sł.                  | 0 <sub>2</sub> -389                                          | -6                                                                    |       |
| 7  | 5040,4                 | 19834                          | śr.                  | 0 <sub>1</sub> -481                                          | -2                                                                    |       |
| 8  | 5048,3                 | 19803                          | śr.r.                | 0 <sub>2</sub> -481                                          | +3                                                                    | rozm. |
| 9  | 5066,6                 | 19732                          | sil.                 | 0 <sub>1</sub> -292 x 2                                      | -1                                                                    |       |
| 10 | 5075,7                 | 19696                          | śr.r.                | 0 <sub>2</sub> -292 x 2                                      | -2                                                                    | rozm. |
| 11 | 5091,2                 | 19636                          | śr.sł.               | 0 <sub>1</sub> -679 1/lub<br>0 <sub>1</sub> -292-389         | -2<br>0                                                               |       |
| 12 | 5099,0                 | 19606                          | b.sł.                | 0 <sub>2</sub> -679 1/lub<br>0 <sub>2</sub> -292-380         | +3<br>+5                                                              |       |
| 13 | 5115,4                 | 19543                          | śr.                  | 0 <sub>1</sub> -773 1/lub<br>0 <sub>1</sub> -292-481         | -1<br>+1                                                              |       |
| 14 | 5124,0                 | 19511                          | śr.sł.r.             | 0 <sub>2</sub> -773 1/lub<br>0 <sub>2</sub> -292-481         | +2<br>+2                                                              | rozm. |
| 15 | 5141,6                 | 19444                          | śr.sł.               | 0 <sub>1</sub> -292 x 3                                      | +3                                                                    |       |
| 16 | 5151,7                 | 19406                          | sł.                  | 0 <sub>2</sub> -292 x 3                                      | 0                                                                     |       |
| 17 | 5167,2                 | 19348                          | b.sł.                | 0 <sub>1</sub> -292-679 1/lub<br>0 <sub>1</sub> -292 x 2-389 | +3<br>+4                                                              |       |
| 18 | 5177,5                 | 19309                          | b.sł.                | 0 <sub>2</sub> -292-679 1/lub<br>0 <sub>2</sub> -292 x 2-389 | -1<br>0                                                               |       |

TABELA XXVII c.d.

| 1  | 2      | 3     | 4       | 5                                                            | 6         | 7            |
|----|--------|-------|---------|--------------------------------------------------------------|-----------|--------------|
| 19 | 5192,0 | 19255 | śr.     | 0 <sub>1</sub> -292-773 1/lub<br>0 <sub>1</sub> -292 x 2-481 | +3<br>+3  |              |
| 20 | 5200,4 | 19224 | śl.     | 0 <sub>2</sub> -292-773 1/lub<br>0 <sub>2</sub> -292 x 2-481 | +7<br>+7  |              |
| 21 | 5210,9 | 19185 | śl.     | 0 <sub>1</sub> -1132                                         | 0         |              |
| 22 | 5220,9 | 19149 | śl.     | 0 <sub>2</sub> -1132 1<br>0 <sub>1</sub> -292 x 4            | -1<br>0   |              |
| 23 | 5257,3 | 19017 | śr.śl.  | 0 <sub>1</sub> -1300                                         | 0         |              |
| 24 | 5284,7 | 18917 | sil.    | 0 <sub>1</sub> -1398                                         | -2        |              |
| 25 | 5293,4 | 18886 | sil.    | 0 <sub>2</sub> -1398 1<br>0 <sub>1</sub> -1434               | +2<br>+3  |              |
| 26 | 5304,6 | 18846 | śr.śl.  | 0 <sub>2</sub> -1434 1<br>0 <sub>1</sub> -292 x 5            | -2<br>-11 | silne<br>tło |
| 27 | 5333,8 | 18743 | śr.     | 0 <sub>1</sub> -1572                                         | -2        |              |
| 28 | 5342,8 | 18712 | śr.sil. | 0 <sub>2</sub> -1572 1<br>0 <sub>1</sub> -1599               | +2<br>-6  |              |
| 29 | 5349,3 | 18689 | śr.sil. | 0 <sub>2</sub> -1599                                         | +6        |              |
| 30 | 5368,2 | 18623 | sil.    | 0 <sub>1</sub> -292-1398                                     | -4        |              |
| 31 | 5378,2 | 18588 | sil.    | 0 <sub>2</sub> -292-1398                                     | -4        |              |
| 32 | 5417,2 | 18455 | śr.śl.  | 0 <sub>1</sub> -292-1572                                     | +2        |              |
| 33 | 5426,3 | 18424 | śr.śl.  | 0 <sub>2</sub> -292-1572 1/lub<br>0 <sub>1</sub> -292-1599   | +6<br>-2  |              |
| 34 | 5433,2 | 18400 | śr.sil. | 0 <sub>1</sub> -481-1434 1<br>0 <sub>2</sub> -292-1599       | -2<br>+9  |              |
| 35 | 5442,8 | 18368 | śl.     | 0 <sub>2</sub> -481-1434                                     | +1        |              |
| 36 | 5452,3 | 18336 | śl.     | 0 <sub>1</sub> -292 x 2-1398                                 | +1        |              |



TABELA XXVII o.d.

| 1  | 2      | 3     | 4      | 5                             | 6   | 7     |
|----|--------|-------|--------|-------------------------------|-----|-------|
| 37 | 5463,5 | 18298 | śr.r.  | $O_2-292 \times 2-1398$       | -2  | pozm. |
| 38 | 5520,1 | 18111 | sł.    | $O_1-773-1434$                | +1  |       |
| 39 | 5672,1 | 17625 | sł.    | $O_1-1132-1572$               | +12 |       |
| 40 | 5684,2 | 17587 | sł.    | $O_2-1132-1572$               | +4  |       |
| 41 | 5705,0 | 17524 | sł.    | $O_1-1398 \times 2$           | +3  | silna |
| 42 | 5715,6 | 17491 | sł.    | $O_2-1398 \times 2 \text{ i}$ | +5  | śl.   |
|    |        |       |        | $O_1-1398-1434$               | +6  |       |
| 43 | 5729,5 | 17449 | sł.    | $O_1-1434 \times 2 \text{ i}$ | 0   |       |
|    |        |       |        | $O_2-1398-1434$               | -1  |       |
| 44 | 5767,1 | 17335 | śr.sł. | $O_1-1398-1599$               | +15 |       |
| 45 | 5782,1 | 17290 | śr.sł. | $O_2-1398-1599 \text{ i}$     | +5  |       |
|    |        |       |        | $O_1-1434-1599 \text{ i}$     | +6  |       |
|    |        |       |        | $O_1-3024$                    | -3  |       |
| 46 | 5791,4 | 17262 | sł.    | $O_2-1434-1599 \text{ i/lub}$ | +13 |       |
|    |        |       |        | $O_2-3024$                    | +4  |       |
| 47 | 5870,7 | 17029 | sł.    | $O_1-292-1398-1599$           | +1  |       |
| 48 | 5883,8 | 16991 | sł.    | $O_2-292-1398-1599$           | -2  | pozm. |
|    |        |       |        | lub                           |     |       |
|    |        |       |        | $O_1-292-1434-1599$           | -1  |       |
| 49 | 5894,9 | 16959 | sł.    | $O_2-292-1434-1599$           | +2  | pozm. |
| 50 | 5948,8 | 16806 | śr.sł. | $O_1-481-1434-1599$           | +3  |       |
| 51 | 5983,1 | 16709 | śr.sł. | $O_1-773-1398-1434$           | -3  |       |

\*) liczby falowe redukowane do próżni

\*\*) natężenia linii oceniano wizualnie

sil.-silna, śr.-średnia, sł.-słaba

TABELA XXVIII. Zestawienie częstości drgań podstawowych  
aktywnych w stanach  $S_0$  i  $S_1$  cząsteczki  
4,10-DACH ( $\nu$  w  $\text{cm}^{-1}$ )

| $S_1 \leftarrow S_0$ | $S_1 \rightarrow S_0$ | $T_1 \rightarrow S_0$ | R    | Symetria |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|------|----------|
| 285                  | 293                   | 292                   | 292  | ag       |
| -                    | 383                   | 389                   | 390  | ag       |
| 472                  | 483                   | 481                   | 480  | ag       |
| 645                  | 675                   | 679                   | 678  | ag       |
| 771                  | 777                   | 773                   | 780  | ag       |
| -                    | 893                   | -                     | 887  | ag       |
| 1038                 | 1037                  | -                     | 1035 | ag       |
| -                    | -                     | 1132                  | 1125 | ag       |
| -                    | 1298                  | 1300                  | 1299 | ag       |
| 1392                 | 1402                  | 1398                  | 1398 | ag       |
| 1418                 | 1433                  | 1434                  | 1437 | ag       |
| 1568                 | -                     | 1572                  | 1570 | ?        |
| -                    | -                     | 1599                  | 1600 | ?        |

TABELA XXIX, Niższe wzbudzone stany singletowe typu  $\pi, \pi^*$   
i  $n, \pi^*$  cząsteczki 4,10-DACH

| Stan                | 4,10-DACH          |       |                    | CHRYZEN            |
|---------------------|--------------------|-------|--------------------|--------------------|
|                     | $E_{obl.}$<br>[eV] | f     | $E_{obs.}$<br>[eV] | $E_{obs.}$<br>[eV] |
| $^1(\pi, \pi^*)$ Bu | 3.33               | 0.297 | 3.43               | 3.45               |
| $^1(\pi, \pi^*)$ Bu | 3.75               | 0.165 | 3.86               | 3.88               |
| $^1(n, \pi^*)$ Au   | 3.79               |       |                    |                    |
| $^1(\pi, \pi^*)$ Ag | 4.22               | 0.000 |                    |                    |
| $^1(\pi, \pi^*)$ Ag | 4.28               | 0.000 |                    |                    |
| $^1(\pi, \pi^*)$ Bu | 4.60               | 2.072 | 4.7 [64]           | 4.65               |

TABELA XXX. Analiza wibracyjna widma fosforescencji

4,10-dwuazachryzenu w n-heptanie, 77K

| Lp | $\lambda$ [Å] | $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup> | Natęż. <sup>**)</sup> | Możliwe przyp.                                    | $\Delta\tilde{\nu}$ obl.<br>- $\Delta\tilde{\nu}$ obs. | Wzrost |
|----|---------------|-------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------|
| 1  | 2             | 3                                               | 4                     | 5                                                 | 6                                                      | 7      |
| 1  | 3608,3        | 27706                                           | śr.                   | 0-0 <sub>1</sub>                                  |                                                        |        |
| 2  | 3611,6        | 27681                                           | sil.                  | 0-0 <sub>2</sub>                                  |                                                        |        |
| 3  | 3615,3        | 27652                                           | śr.sil.               | 0-0 <sub>3</sub>                                  |                                                        |        |
| 4  | 3647,0        | 27412                                           | śr.sł.                | 0 <sub>1</sub> -293                               | -1                                                     |        |
| 5  | 3650,3        | 27387                                           | b.sil.                | 0 <sub>2</sub> -293                               | -1                                                     |        |
| 6  | 3653,9        | 27360                                           | sil.                  | 0 <sub>3</sub> -293                               | +1                                                     |        |
| 7  | 3658,4        | 27326                                           | sł.                   | 0 <sub>1</sub> -383                               | +3                                                     |        |
| 8  | 3662,3        | 27297                                           | śr.sł.                | 0 <sub>2</sub> -383                               | -1                                                     |        |
| 9  | 3666,5        | 27266                                           | śr.sł.                | 0 <sub>3</sub> -383                               | -3                                                     |        |
| 10 | 3675,9        | 27197                                           | śr.                   | 0 <sub>2</sub> -483                               | -1                                                     | rozm.  |
| 11 | 3679,5        | 27170                                           | śr.                   | 0 <sub>3</sub> -483                               | +1                                                     |        |
| 12 | 3688,6        | 27103                                           | śr.sil.               | 0 <sub>2</sub> -293 x 2                           | +8                                                     |        |
| 13 | 3694,0        | 27063                                           | śr.sł.                | 0 <sub>3</sub> -293 x 2                           | -3                                                     |        |
| 14 | 3698,9        | 27035                                           | sł.                   | 0 <sub>1</sub> -675 i<br>0 <sub>1</sub> -293-383  | +4<br>+5                                               |        |
| 15 | 3702,3        | 27003                                           | b.sil.                | 0 <sub>2</sub> -675 i<br>0 <sub>2</sub> -293-383  | +3<br>-2                                               |        |
| 16 | 3706,1        | 26975                                           | śr.                   | 0 <sub>3</sub> -675 i<br>0 <sub>3</sub> -293-383  | +2<br>-1                                               |        |
| 17 | 3711,5        | 26936                                           | b.sł.                 | 0 <sub>1</sub> -777 i<br>0 <sub>1</sub> -293-483? | +7<br>+6                                               | rozm.  |
| 18 | 3716,7        | 26898                                           | śr.sil.               | 0 <sub>2</sub> -777 i<br>0 <sub>2</sub> -293-483  | -6<br>-7                                               |        |

TABELA XXX o.d.

| 1  | 2      | 3     | 4           | 5                             | 6   | 7     |
|----|--------|-------|-------------|-------------------------------|-----|-------|
| 19 | 3720,2 | 26872 | sł.         | 0 <sub>3</sub> -777 1         | -3  |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>3</sub> -293-483       | -4  |       |
| 20 | 3728,1 | 26815 | śr.         | 0 <sub>1</sub> -893 1         | +2  |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>1</sub> -293 x 3       | -12 |       |
| 21 | 3732,1 | 26787 | śr.sil.     | 0 <sub>2</sub> -893 1         | -1  |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>2</sub> -293 x 3       | -15 |       |
| 22 | 3736,1 | 26759 | śr.         | 0 <sub>3</sub> -893 1         | 0   |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>3</sub> -293 x 3       | -4  |       |
| 23 | 3742,7 | 26711 | śr.         | 0 <sub>2</sub> -293-675 lub   | -2  |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>2</sub> -293 x 2-383   | -1  |       |
| 24 | 3748,3 | 26671 | śr.sł.rozm. | 0 <sub>1</sub> -1037          | +2  | rozm. |
| 25 | 3752,3 | 26643 | śr.rozm.    | 0 <sub>2</sub> -1037          | -1  | rozm. |
| 26 | 3756,5 | 26613 | sł.rozm.    | 0 <sub>3</sub> -1037          | -2  | rozm. |
| 27 | 3769,1 | 26524 | b.sł.       | 0 <sub>1</sub> -293-893 1/lub | +4  |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>1</sub> -293 x 4       | -10 |       |
| 28 | 3773,7 | 26492 | śr.sł.      | 0 <sub>2</sub> -293-893 1/lub | -3  |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>2</sub> -293 x 4       | -14 |       |
| 29 | 3786,1 | 26405 | śr.         | 0 <sub>1</sub> -1298          | -3  |       |
| 30 | 3789,3 | 26383 | b.sil.      | 0 <sub>2</sub> -1298 1        | 0   |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>1</sub> -293-1037      | +7  |       |
| 31 | 3793,1 | 26357 | śr.sil.     | 0 <sub>3</sub> -1298 1        | +3  |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>2</sub> -293-1037      | +6  |       |
| 32 | 3800,2 | 26307 | śr.sł.      | 0 <sub>1</sub> -1402          | +3  |       |
| 33 | 3804,1 | 26280 | b.b.sil.    | 0 <sub>2</sub> -1402 1        | +1  |       |
|    |        |       |             | 0 <sub>1</sub> -1433          | +7  |       |

TABELA XXX c.d.

| 1  | 2      | 3     | 4       | 5                                    | 6   | 7     |
|----|--------|-------|---------|--------------------------------------|-----|-------|
| 34 | 3809,0 | 26246 | b.sil.  | 0 <sub>3</sub> -1402 1               | -4  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -1433 1               | -2  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>1</sub> -293 x 5              | +5  |       |
| 35 | 3813,6 | 26214 | sr.sil. | 0 <sub>1</sub> -293 x 3-893<br>1/lub | -13 |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -1433 1               | -5  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -293 x 5              | -2  |       |
| 36 | 3819,6 | 26173 | sr.     | 0 <sub>2</sub> -483-1037 1           | +12 |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -293 x 5              | -14 |       |
| 37 | 3846,8 | 25988 | sil.    | 0 <sub>2</sub> -293-1402 1           | +2  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>1</sub> -293-1433             | +8  |       |
| 38 | 3852,1 | 25952 | sil.    | 0 <sub>3</sub> -293-1402 1           | -5  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -293-1433 1           | -3  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>1</sub> -293 x 6              | +4  |       |
| 39 | 3856,5 | 25923 | sr.     | 0 <sub>1</sub> -383-1402 1           | +2  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -293-1433 1           | -3  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -293 x 6              | 0   |       |
| 40 | 3859,6 | 25902 | sl.     | 0 <sub>2</sub> -383-1402 1           | +6  |       |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -293 x 6              | +8  |       |
| 41 | 3862,7 | 25881 | sl.     | 0 <sub>3</sub> -383-1402             | +14 |       |
| 42 | 3866,3 | 25857 | sl.     | 0 <sub>2</sub> -383-1433             | -8  |       |
| 43 | 3877,8 | 25780 | bsl.    | 0 <sub>2</sub> -483-1433             | +15 | 202m. |
| 44 | 3888,3 | 25711 | sr.     | 0 <sub>2</sub> -675-1298             | +3  |       |
| 45 | 3890,5 | 25697 | sr.     | 0 <sub>2</sub> -293 x 2-1402         | +4  |       |
| 46 | 3894,0 | 25673 | sr.     | 0 <sub>3</sub> -293 x 2-1402         | +9  |       |

TABELA XXX c.d.

| 1  | 2      | 3     | 4       | 5                               | 6   | 7 |
|----|--------|-------|---------|---------------------------------|-----|---|
| 47 | 3904,5 | 25604 | śr.     | 0 <sub>1</sub> -675-1433 i      | +6  |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -675-1402        | 0   |   |
| 48 | 3908,1 | 25581 | śr.     | 0 <sub>2</sub> -675-1433 i      | +8  |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -675-1402        | +6  |   |
| 49 | 3910,6 | 25564 | b.sł.   | 0 <sub>3</sub> -675-1433 lub    | +20 |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -293-383-1433    | -9  |   |
| 50 | 3937,6 | 25389 | b.sł.   | 0 <sub>1</sub> -893-1433 lub    | +9  |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -893-1402        | +3  |   |
| 51 | 3942,3 | 25359 | b.sł.   | 0 <sub>2</sub> -893-1433 lub    | +4  |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -893-1402        | +2  |   |
| 52 | 3947,9 | 25323 | śr.sł.  | 0 <sub>3</sub> -893-1433 lub    | -3  |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -293-675-1402    | +11 |   |
| 53 | 4017,4 | 24885 | śr.sł.  | 0 <sub>1</sub> -1402-1433 i/lub | +14 |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -1402 x 2        | +8  |   |
| 54 | 4022,8 | 24851 | b.sil.  | 0 <sub>2</sub> -1402-1433 i/lub | +5  |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>3</sub> -1402 x 2        | +3  |   |
| 55 | 4028,7 | 24815 | śr.sil. | 0 <sub>3</sub> -1402-1433 i/lub | -2  |   |
|    |        |       |         | 0 <sub>2</sub> -1433 x 2        | 0   |   |
| 56 | 4078,4 | 24513 | śr.sil. | 0 <sub>2</sub> -293-1433 x 2    | -9  |   |

\*) liczby falowe zredukowano do próżni

\*\*) natężenia linii oceniano wizualnie;

sil.-silna, śr.-średnia, sł.-słaba

TABELA XXXI. Wartości  $\tau_{ph}$  4,10-dwuazachryzenu w różnych środowiskach, w 77K ( $c=10^{-5}M$ )

| MATRYCA                     | $\tau_{ph} [s]$ |
|-----------------------------|-----------------|
| n-pentan                    | $1.01 \pm 0.03$ |
| n-heksan                    | $1.03 \pm 0.02$ |
| n-heptan                    | $1.04 \pm 0.03$ |
| n-oktan                     | $1.09 \pm 0.02$ |
| izooktan                    | $1.04 \pm 0.02$ |
| metrylocykloheksan(k) *)    | $1.03 \pm 0.05$ |
| metrylocykloheksan (sz) **) | $1.09 \pm 0.03$ |
| etanol                      | $1.19 \pm 0.02$ |
| n-butanol                   | $1.20 \pm 0.03$ |
| n-pentanol                  | $1.18 \pm 0.03$ |
| n-heksanol                  | $1.15 \pm 0.02$ |
| n-heptanol                  | $1.13 \pm 0.02$ |
| n-oktanol                   | $1.12 \pm 0.03$ |

\*) (k) matryca krystaliczna

\*\*) (sz) szkliwo



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |              |                          |            |   |                 |   |            |   |   |                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------|------------|---|-----------------|---|------------|---|---|---------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |              | 1                        | 2          | 3 | 4               | 5 | 6          | 7 | 8 | 9                                     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | * N *        | D N P T T A N Ø 4 Ø 2    |            |   |                 |   |            |   |   |                                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Rozpocz. pr. | Zakończ. pr.             | Opubl. pr. |   | Instytut        |   | Nr tematu. |   |   |                                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1 2 7 2      | Ø 6 78                   |            |   | I Ø 4 Ø 3 3 1 6 |   | Ø 9        |   |   |                                       |
| Nr zlecenia.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |              | Nr archiwalny            |            |   |                 |   |            |   |   |                                       |
| 6 / 7 8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |              | I Ø 4 / K- 3 0 9 / 7 8 * |            |   |                 |   |            |   |   |                                       |
| Symbol UKD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |              | Analiza widmowa          |            |   |                 |   |            |   |   | 78: Inst.Chem.<br>Org.PWr.,<br>MNSzWT |
| 544.62                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |              |                          |            |   |                 |   |            |   |   | pol.                                  |
| <p>Opis bibliograficzny.</p> <p>Lewanowicz Aleksandra</p> <p>Widma elektronowe i własności luminescencyjne zamrożonych roztworów wybranych trój- i czteropierścieniowych dwuazyn.</p> <p>Komunikaty Inst.Chem.Org.PWr.1978 nr 309 85 s. 30 rys. 31 tabl bibliogr.103 poz. /maszyn.powiel./</p> <p>Zlec.Nr 6/78 Inst.Podst.Elektrot. PWr z 01.01.1978</p> <p>Rozprawa doktorska</p> <p>Politechnika Wrocławska. Instytut Chemii Organicznej i Fizycznej, Wrocław.</p> <p>Promotor: prof.dr hab.Zdzisław Ruziewicz</p> |              |                          |            |   |                 |   |            |   |   |                                       |
| <p>Charakter pracy: podstawowa      Rozpowszechnianie: -</p> <p>Materiały odpłatne:                      A</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |              |                          |            |   |                 |   |            |   |   |                                       |



## Analiza dokumentacyjna

&lt;D

Otrzymano i zinterpretowano wysokorozdzielone widma elektronowe 1,5- , 1,6- i 4,6-benzo/h/naftyrydyn, 5,12-dwuazatrójfenylenu oraz 4,10-dwuazachryzenu w 77 K. Określono typy niższych wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych w tych połączeniach. Porównano własności luminescencyjne badanych związków z własnościami izomerycznych dwuazyn o innym rozmieszczeniu atomów azotu w pierścieniach.

Imię i Nazwisko autora analizy

Aleksandra Lewanowicz

Słowa kluczowe

<S dwuazyny, absorpcja, fluorescencja, fosforescencja, czasy życia fosforescencji, widma kwaziliniowe, stany elektronowe, sprzężenie spinowo-orbitalne.

\*\*0480\*00\* \_\_\_\_\_

&lt;A. \_\_\_\_\_ \*B. \_\_\_\_\_ \*C. \_\_\_\_\_ \*D. \_\_\_\_\_

\*E. \_\_\_\_\_ \*F. \_\_\_\_\_ \*G. \_\_\_\_\_ \*H. \_\_\_\_\_

|                    |       |     |             |                         |                                  |                                                       |
|--------------------|-------|-----|-------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Tylko PRL          | CINTE | APW | Podpis red. | Podpis asyst. d/s badań | Potwierdzenie przyjęcia poprawki | Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji |
|                    |       |     |             |                         |                                  |                                                       |
| Wpisać TAK lub NIE |       |     |             |                         |                                  |                                                       |