



Doctoral Thesis

Total fluorescence spectra of resorufin and anthracene applications of singular-value decomposition in total luminescence spectroscopy

Author(s):

Partl, Michal

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001373931> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No. 10785

**TOTAL FLUORESCENCE SPECTRA
OF RESORUFIN AND ANTHRACENE**

**APPLICATIONS OF SINGULAR-VALUE
DECOMPOSITION IN TOTAL
LUMINESCENCE SPECTROSCOPY**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

MICHAL PARTL

dipl. Chem. ETH

born June 6, 1961

citizen of Czech Republic

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Urs P. Wild, examiner
Prof. Dr. Alfred Bauder, co-examiner

1994

ABSTRACT

Interactions between a guest chromophore and its matrix and their temperature dependence have been investigated in this thesis by using the method of Total Luminescence Spectroscopy (TLS). The subjects of investigations have been resorufin and anthracene as chromophores and poly(vinyl butyral), polyethylene, water, ethanol, and *n*-heptane as matrices.

A computer program for processing TDS has been written in order to increase their intelligibility. This program contains among other procedures also routines for derivation of TDS. These routines offer computation of derivatives of TDS. The derivation can be carried out along the rectangular axes $\tilde{\nu}_{ex}$ and $\tilde{\nu}_{em}$ ('rectangular derivation'), or along transformed coordinates $\tilde{\nu}_{ex,syn} = (\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_{em})$ and $\tilde{\nu}_{em,syn} = \tilde{\nu}_{em}$ ('synchronous derivation'). The derivative TLS offers in comparison with the conventional TLS a considerably higher selectivity. The disadvantages of the derivative spectroscopy consist in its higher requirements on the precision, stability, and resolution of the detection system. However, considering the fact that this technique provides a wealth of additional information without the need to carry out additional experiment, the derivative TLS is a technique perfectly suitable as a complementary method to the conventional TLS.

Resorufin anion as a chromophore, and water, ethanol, poly(vinyl butyral), and polyethylene as matrices have been employed in the first part of the experimental work. The dependence of absorption and luminescence spectra of resorufin molecules on pH values has been investigated in aqueous solutions. The pK^* value of resorufin has been determined via the Förster-cycle method, and the pH dependence of the TDS of resorufin in aqueous matrices has been explained with the aid of simulations. Further, equilibria between the resorufin anions H-bonded to water or ethanol molecules and free resorufin anions have been investigated. The amount of decrease of the H-bond energy between resorufin anion and a matrix molecule upon promotion of resorufin into the S_1 state has been determined in ethanol and aqueous solutions. These investigations have been carried out at room temperature. Room temperature spectra of resorufin in ethanol and in water (containing free and H-bonded resorufin anions in S_0 and S_1 electronic states) have been simulated using absorption and fluorescence spectra obtained from the low-temperature

spectrum of resorufin in ethanol. Edge-excitation red shift has been observed in spectra of resorufin in PVB and PE at room temperature. Variations of vibronic frequencies of resorufin in specific matrices at temperatures lower than 10 K have been investigated and bathochromic shifts affecting the edges of certain vibronic bands of resorufin have been explained as due to overlaps with H-bonded forms of resorufin. Investigations of resorufin in ethanol/water matrices have been carried out and the assignment of spectral features to physical species has been compared with the assignment reported in [59]. Hole-burning experiments on resorufin in PVB have been carried out and the forms of the spectral holes have been investigated via two-dimensional scans. Hypsochromic shift of the emission maximum of resorufin in PVB matrix in $\tilde{\nu}_{\text{ex}}$ has been revealed upon decrease of temperature within the temperature interval between room temperature and 100 K. Also the temperature dependence of the edge-excitation red shift of resorufin has been studied in PVB matrix.

The second part of the thesis involved investigations of the matrix-imposed changes of the TDS of anthracene. Poly(vinyl butyral), polyethylene, and *n*-heptane have been used as matrices. The amorphous matrices (PVB and PE) yielded broad approximately Gaussian inhomogeneous distributions of 0-0 transitions. The distribution of the 0-0 transition energy of anthracene in PVB and PE has been investigated. Five quasi-lines have been detected in the polycrystalline *n*-heptane matrix. The quasi lines have been ascribed to anthracene molecules in five specific sites of the matrix (Shpolskii effect). Most of the anthracene molecules occupy these sites, whose inhomogeneous distribution only amounts to few cm^{-1} .

The applicability of the singular-value decomposition (based on the subroutine developed by Golub [84]) in Total Luminescence Spectroscopy has been investigated in the third part of the thesis. The capability of the SVD routine to reconstruct spectra of single components from multicomponent spectra and to indicate the relative concentrations of the components via the ratio of the singular values associated with the single components has been investigated. Four series of EEMs were designed in order to separate the single influences impairing the reconstruction ability of the entire process of data-acquisition and data-processing. In the first series, the EEMs were simulated as outer products of absorption and emission spectra. Both of these spectra were calculated as sums of Gaussian distribution functions. In the second series the EEMs were simulated by linear combinations

of smoothed EEM of single components. In the third series, the EEMs were obtained through smoothing of EEM of mixtures and in the fourth series, untreated spectra of mixtures were used. The results revealed rather modest deficiency of the routine based on overestimation of the intensity of stronger emitting components in comparison to the weaker emitting components. The most severe deviations of the reconstructions were caused by a lack of emission from the straylight region. This is the spectral region along the line characterized by $\tilde{\nu}_{ex} = \tilde{\nu}_{em}$ where the currently used technique does not permit any measurement in order to protect the detection system from too high levels of stray light. The reabsorption caused severe deviations at very high and very low ratios of emission intensity from the investigated components. Common levels of noise caused only minor deviations of the fidelity of the reconstruction. Series of simulations have been used in order to test the fidelity of the reconstruction of the computational routine, unaffected by the deficiencies of the detection system. Spectra of all components were simulated by two-dimensional Gaussian distributions. The reproduction fidelity of the intensity ratio via a ratio of the corresponding singular values has been investigated in dependence on the distance between the peaks and on the intensity ratio of the peaks. These investigations revealed one basic limitation of the applied method caused by its property to assign the emission from regions of overlap with bias toward the stronger-emitting component. This results in $(\sigma_i/\sigma_j) > (I_i/I_j)$ for $I_i > I_j$ and in $(\sigma_i/\sigma_j) < (I_i/I_j)$ for $I_i < I_j$ (σ is a singular value, I is emission intensity, and i, j are peak-specific indices). Therefore the stronger-emitting components are reconstructed as exaggeratedly strong and the weaker-emitting components are reconstructed as exaggeratedly weak. This deviation of the reproduction fidelity grows with increasing degrees of overlap.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Dissertation wurden Untersuchungen von Gast-Wirt-Wechselwirkungen zwischen Chromophoren und flüssigen oder Festkörper-Matrizen und ihre Temperaturabhängigkeit mit der Methode der Totalen Lumineszenzspektroskopie (TLS) durchgeführt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Chromophore Resorufin und Anthracen sowie die Matrizen Polyvinylbutyral, Polyethylen, Wasser, Ethanol und *n*-Heptan.

Für die Verarbeitung von zweidimensionalen Spektren (TDS) wurde ein Programm geschrieben um die Lesbarkeit der Spektren zu erhöhen. Dieses Programm enthält unter anderem auch Routinen, welche die Berechnung der Ableitung des TDS ermöglichen. Die Ableitungen können entlang der rechtwinkligen Achsen $\tilde{\nu}_{ex}$ und $\tilde{\nu}_{em}$ durchgeführt werden ("rechtwinklige Ableitung") oder entlang der transformierten Koordinaten $\tilde{\nu}_{ex,syn} = (\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_{em})$ und $\tilde{\nu}_{em,syn} = \tilde{\nu}_{em}$ ("synchrone Ableitung"). Im Vergleich mit der konventionellen TLS bietet die derivative TLS eine beträchtlich höhere Selektivität. Die Nachteile der derivativen TLS bestehen in den höheren Ansprüchen an die Präzision, Stabilität und Auflösung des Detektionssystems. Unter der Berücksichtigung der Tatsache, dass diese Technik viele zusätzliche Information liefert, ohne zusätzliche Experimente zu erfordern, ist die derivative TLS eine ausgezeichnete komplementäre Methode zur konventionellen TLS.

Im ersten Teil der experimentellen Arbeit diente Resorufin-Anion als Chromophor und Wasser, Ethanol, Polyvinylbutyral und Polyethylen als Matrizen. Aus der pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionsspektren von Resorufin in wässrigen Lösungen wurde der pK^* -Wert von Resorufin via Förster-Zyklus bestimmt. Die pH-Abhängigkeit der Resorufin-Spektren in wässrigen Lösungen konnte mit einem einfachen Modell simuliert werden. Weitere Untersuchungen befassten sich mit Gleichgewichten zwischen freien Resorufin-Anionen und Resorufin-Anionen, die durch Wasserstoffbrücken an Wasser- oder Ethanol-Moleküle gebunden sind. Damit konnte der Beitrag der Energiereduktion einer Wasserstoffbrücke zwischen einem Resorufin-Anion und Matrix-Molekül als Folge der Anregung des Resorufin-Anions in den S_1 -Zustand in Ethanol und in Wasser bestimmt werden. Diese Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Raumtemperatur-Spektren von Resorufin in Ethanol und in Wasser (mit freien und wasserstoffge-

bundenen Resorufin-Anionen in S_0 - und S_1 -Zuständen) wurden simuliert unter Anwendung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Resorufin in Ethanol bei Temperaturen unter 10 K. Edge-Excitation Red Shift wurde in Raumtemperaturspektren von Resorufin in PVB und PE beobachtet. Änderungen der Vibrationsfrequenzen von Resorufin wurden in spezifischen Matrizen bei Temperaturen unter 10 K untersucht und die bathochrome Verschiebung von Rändern bestimmter vibronischer Banden wurde erklärt als Folge von Überlappung mit wasserstoffgebundenen Formen von Resorufin. Resorufin in Ethanol/Wasser-Matrizen wurde untersucht und die Zuweisung von spektralen Formen wurde mit derjenigen aus [59] verglichen. Es wurden Lochbrenn-Experimente an Resorufin in PVB durchgeführt und die entstandenen Löcher mit zweidimensionalen Scans untersucht. Hypsochrome Verschiebungen des Emissions-Maximums von Resorufin in PVB-Matrix entlang der $\tilde{\nu}_{ex}$ -Achse wurden als Folge einer Temperatur-Reduktion innerhalb des Intervalls zwischen Raumtemperatur und 100 K beobachtet. Weiter wurde die Temperaturabhängigkeit des Edge-Excitation Red Shifts in Resorufin in PVB-Matrix untersucht.

Der zweite Teil der Studie konzentrierte sich auf Untersuchungen von matrixinduzierten Änderungen von Anthracen-Spektren. Als Matrizen wurden Polyvinylbutyral, Polyethylen und *n*-Heptan benutzt. Die amorphen Matrizen verursachten eine annähernd gaussförmige inhomogene Verteilung der 0-0-Übergangsenergien. Die inhomogene Verteilung der vibronischen Banden von Anthracen wurde in PVB und PE untersucht. In der *n*-Heptan-Matrix wurden fünf Quasi-Linien beobachtet. Diese Quasi-Linien werden durch Emission von Anthracen-Moleküle in fünf spezifischen Sites innerhalb der Matrix verursacht (Shpolskii-Effekt). Die meisten Anthracen-Moleküle besetzen diese fünf Sites, deren inhomogene Verteilung nur einige cm^{-1} beträgt.

Im dritten Teil der Dissertation wurde die Anwendbarkeit der Singulärwert-Zerlegung (basierend auf einer Routine von Golub und Reinsch [84]) in der Totalen Lumineszenzspektroskopie untersucht. Die Fähigkeit der Routine wurde untersucht, Spektren von einzelnen Komponenten aus einem Multikomponenten-Spektrum zu rekonstruieren und die relative Konzentration der Komponenten via das entsprechende Singulärwerte-Verhältnis wiederzugeben. Um die einzelnen Störungseinflüsse auf die Rekonstruktionsfähigkeit des ganzen Prozesses der Datenaquisition und -verarbeitung separieren zu können, wurden vier Serien von EEM entworfen. In der ersten Serie wurden EEM durch Multiplikation von einem Anregungs- und einem Emissionsspektrum simuliert. Diese beiden Spektren

wurden dabei durch Addition von Gaussfunktionen angenähert. In der zweiten Serie wurden die EEM durch lineare Kombinationen von geglätteten EEM der Einzelkomponenten simuliert. In der dritten Serie wurden die EEM durch Glätten von EEM von Gemischen simuliert. In der vierten Serie wurden nicht manipulierte EEM von Gemischen verwendet. Die Resultate zeigten eine relativ moderate Abweichung der Rekonstruktionsfähigkeit der eigentlichen Routine, welche die Emissionsintensität (stellvertretend für die Konzentration) von stärker emittierenden Komponenten im Vergleich zu schwächer emittierenden Komponente überschätzte. Die grössten Abweichungen der rekonstruierten von den gemessenen Einkomponenten-Spektren wurden durch das Fehlen von Emissionsintensität aus dem Streulicht-Bereich der gemessenen Spektren verursacht. Das ist der spektrale Bereich entlang der Linie mit $\tilde{v}_{ex} = \tilde{v}_{em}$, wo die gegenwärtig verwendete Technik keine Messung erlaubt, um das Detektionssystem vor zu hoher Streulicht-Intensität zu schützen. Die Reabsorption verursachte grosse Abweichungen bei sehr hohen und sehr niedrigen Verhältnissen von Emissionsintensitäten aus den untersuchten Komponenten. Übliche Rauschen-Niveaus verursachten nur kleine Abweichungen der Rekonstruktionsgenauigkeit. Um die Rekonstruktionsgenauigkeit der Routine unbeeinflusst von den Mängeln des Detektionssystems testen zu können, wurden Serien von Simulationen verwendet. In jeder Simulation wurde das Spektrum von jeder Komponente durch eine zweidimensionale Gaussverteilung simuliert. Die Wiedergabegenauigkeit des Konzentrationsverhältnisses durch das Verhältnis der entsprechenden Singulärwerte wurde untersucht in Abhängigkeit vom Abstand der Peaks und von dem Intensitätsverhältnis der einzelnen Peaks. Die Untersuchungen zeigten eine grundlegende Limitierung der Methode, die durch die Eigenschaft der verwendeten Routine verursacht wird, die Emission aus den überlappenden Bereichen vorzugsweise der stärker emittierenden Komponente zuzuschreiben. Das resultiert in $(\sigma_i/\sigma_j) > (I_i/I_j)$ für $I_i > I_j$ und in $(\sigma_i/\sigma_j) < (I_i/I_j)$ für $I_i < I_j$ (σ ist ein Singulärwert, I ist Emissionsintensität, und i, j sind peakspezifische Indizes). Aus diesem Grund werden die stärker emittierenden Komponenten als übertrieben stark und die schwächer emittierende Komponenten als übertrieben schwach rekonstruiert. Diese Abweichung der Wiedergabegenauigkeit wächst mit wachsender Überlappung.