

Streszczenie rozprawy doktorskiej



*Opracowanie i zastosowanie opartej na liniowej zależności
Sterna-Volmera nowej metody rozdzielania widm fluorescencji
układów trójskładnikowych*

Mgr Łukasz Witek

Do podstawowych prac badawczych wykonywanych w ramach analizy zarówno jakościowej, jak i ilościowej należą pomiary spektroskopowe. W przypadku obróbki danych spektroskopowych zgromadzonych dla pojedynczego związku z reguły nie napotyka się na większe problemy. Bardziej wymagającym zadaniem jest analiza widm zarejestrowanych dla mieszanin. Sygnały tworzące takie widma wymagają często rozdzielania na wkłady pochodzące od pojedynczych składników.

Celem Autora omawianej pracy doktorskiej było opracowanie nowych scenariuszy rozdzielania widm wygaszanej fluorescencji układu trójskładnikowego. Pierwotną inspiracją dla autorskiego podejścia była metoda SVD-SM-SV (ang. Singular Value Decomposition with Self-modeling based on the Stern-Volmer equation – rozkład według wartości szczególnych z samo-modelemowaniem na bazie równania Sterna-Volmera), którą

z powodzeniem można stosować do rozdzielania dwuskładnikowych widm wygaszanej fluorescencji. Proste rozszerzenie wspomnianej techniki na przypadek układów trójskładnikowych w praktyce nie było możliwe. Spowodowane to było złożonością otrzymanej funkcji błędu, której optymalizację należało przeprowadzić. Rozwiązaniem przedstawionego problemu okazała się redukcja liczby składników o jeden, co sprowadzało się do wyznaczenia różnicowych dwuskładnikowych widm fluorescencji. W podejściu tym rozdzielone widma otrzymywane są na drodze optymalizacji odpowiedniej funkcji błędu wywiedzionej z równania Sterna-Volmera dla widm różnicowych.

Zaproponowany algorytm, będący połączeniem zmodyfikowanego podejścia metody SVD-SM-SV oraz widm różnicowych, uzupełniają inne opisane w pracy warianty. W jednym z nich został przedstawiony sposób otrzymania widma trzeciego składnika, gdy znane są widma dwóch pozostałych, przez znalezienie punktu przecięcia „ścieżek optymalizacyjnych”. Jeszcze inne z zaproponowanych podejść polegało na rozdzieleniu widm przez wyznaczenie punktów przecięcia prostych dopasowanych do punktów odpowiadających widmom różnicowym. Ostatnią z technik, której można by użyć do rozdzielania widm jest przejście od trójskładnikowych macierzy do jednoskładnikowych przez dwukrotną anihilację liczby składników.

Skuteczność zaproponowanych algorytmów sprawdzono na symulowanym oraz rzeczywistym (mieszanina 9-cyjanoantracenu (CNA), 9-chloro-10-cyjanoantracenu (CICNA) i 9,10-dicyjanoantracenu (DCNA) w metanolu) układzie trójskładnikowym, a także na układzie konformerycznym *trans*-1,2-di(2-antrylo)etenu (*t*-DAE) w toluenie. Ostatni z wymienionych związków należy traktować jako równowagową mieszaninę trzech termodynamicznie uprzywilejowanych konformerów. Należy tu wspomnieć, iż nie istnieją żadne fizyko-chemiczne sposoby rozdzielania rotamerów, można natomiast rozdzielić ich wieloskładnikowe widma elektronowe. Ma to istotne znaczenia dla opisu własności fotofizycznych tych związków, gdyż ulegają one bardzo często konformerycznie ukierunkowanym reakcjom fotochemicznym. O wyborze *trans*-1,2-di(2-antrylo)etenu jako „testowego związku” dla przygotowanych algorytmów zdecydowała wyłącznie jedna publikacja, w której autorzy japońscy w przybliżony sposób otrzymali i przedstawili widma trzech konformerów *trans*-1,2-di(2-antrylo)etenu będących ze sobą w stanie równowagi.

W przypadku rzeczywistego układu trzech wybranych fluoroforów (CNA, CICNA i DCNA) otrzymane przez zastosowanie autorskiego algorytmu wyniki – rozdzielone widma fluorescencji pojedynczych składników – porównano z widmami uzyskanymi metodami: PARAFAC, MCR-ALS oraz twardego modelowania. W widmach otrzymanych techniką

PARAFAC nie wystąpiły większe zauważalne różnice w porównaniu z widmami uzyskanymi algorytmem autorskim. Zastosowanie metody MCR-ALS oraz ogólnej techniki twardego modelowania nie pozwoliło na odzyskanie spodziewanych widm pojedynczych składników. Przedstawiona w jednym z rozdziałów pracy doktorskiej analiza wyników wskazuje na to, że aby skutecznie zastosować oba podejścia należy podać wartości startowe zbliżone do rzeczywistych lub spełnić pewne wymagania eksperymentalne, takie jak odpowiednie zróżnicowanie wkładów od pojedynczych składników (twarde modelowanie).

Przeprowadzone symulacje, jak i rozdzielanie rzeczywistego układu trzech fluoroforów (CNA, CICNA i DCNA) pokazują, że algorytmów zaproponowanych przez Autora można z powodzeniem używać do rozdzielania widm fluorescencji mieszaniny trzech składników o względnie dużych różnicach w stałych Sterna-Volmera oraz niedużym poziomie szumów doświadczalnych.

Zastosowanie autorskiego algorytmu do rozdzielania widm rotamerów *trans*-1,2-di(2-antrylo)etenu nie pozwoliło niestety na jednoznaczne wyznaczenie przewidywanych widm pojedynczych składników. Podobny wynik dało zastosowanie metody MCR-ALS i twardego modelowania. Użycie techniki PARAFAC i metody GRAM – wielomacierzowych metod rozdzielania widm – pozwoliło otrzymać rozdzielone widma, które mogą odpowiadać rzeczywistym. Występujące różnice między oboma zestawami widm, oszacowane przez porównanie z literaturowymi widmami analogicznych związków z rodziny diaryloetenów, wskazują, że wyniki otrzymane metodą GRAM powinny być bliższe oczekiwanym.

Przeprowadzone dla *t*-DAE obliczenia kwantowo-chemiczne potwierdzają uprzywilejowanie energetyczne trzech konformerów *trans*-1,2-di(2-antrylo)etenu. Zoptymalizowane geometrie dominujących konformerów *t*-DAE świadczą o tym, że za wyjątkiem konformera (*s-trans,s-trans*) nie są to struktury idealnie płaskie. Oszacowanie względnych udziałów rotamerów wskazuje, że w praktyce w stanie równowagi, ze względu na małą ilość (< 3%) rotamera (*s-cis,s-cis*), trzeciego w kolejności energetycznej, *trans*-1,2-di(2-antrylo)eten należy traktować raczej jako układ dwuskładnikowy. Do podobnego wniosku prowadzą w zasadzie przeprowadzone pomiary czasów życia fluorescencji *t*-DAE, które jednak nie są jednoznaczne. Użycie kryteriów Malinowskiego względem macierzy zarejestrowanych widm fluorescencji *t*-DAE wskazuje natomiast, że roztwór *trans*-1,2-di(2-antrylo)eten w toluenie powinno się jednak traktować jako układ trójskładnikowy. I taki właśnie układ usiłowano rozdzielić nowo zaproponowaną metodą SVD-SM-SV-3D.