

**UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**2013**

**Bc. Ondřej Hořeňovský**

**UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
KATEDRA POLYGRAFIE A FOTOFYZIKY**

**Využití fluorescence laktonu krystalové violeti  
ke studiu chování reverzibilních  
termochromních molekulárních komplexů**

**Bc. Ondřej Hořeňovský**

**Diplomová práce**

**2013**

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Hořeňovský**  
Osobní číslo: **C10952**  
Studijní program: **N3441 Polygrafie**  
Studijní obor: **Polygrafie**  
Název tématu: **Využití fluorescence laktonu krystalové violeti ke studiu chování reverzibilních termochromních molekulárních komplexů**  
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě prostudování odborné literatury charakterizujte složení a funkci termochromních komplexů, nacházejících uplatnění jako speciální pigmenty v tiskových barvách. Při studiu se zaměřte především na komplexy, využívající jako leukobarvivo formu krystalové violeti (CVL).
2. Vyhledejte a prostudujte odbornou literaturu zaměřenou na měření a vyhodnocování fluorescenčních a excitačních spekter fluorescence složitých organických molekul a mechanismu zhášení této fluorescence. Prostudujte publikace věnované fluorescenci laktonové formy krystalové violeti v roztocích.
3. S využitím fluorescenčního spektrometru Aminco Bowman Series 2 proměřte fluorescenční charakteristiky binárních směsí CVL v závislosti na koncentraci a typu rozpouštědla. Na základě experimentálního plánu připravte sadu termochromních komplexů (CVL, vývojka, rozpouštědlo) s různým poměrem složek a proměřte absorpční a fluorescenční vlastnosti těchto systémů v závislosti na teplotě.
4. Získané experimentální výsledky analyzujte, popište chování CVL v termochromním komplexu a vysvětlete vliv složení komplexu na dynamické chování termochromního komplexu (hysterezní chování, reverzibilita při cyklickém ohřevu apod).

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

**prof. RNDr. Marie Kaplanová, CSc.**

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce:

**13. prosince 2012**

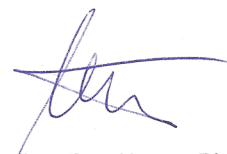
Termín odevzdání diplomové práce:

**10. května 2013**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.  
děkan

L.S.



doc. Ing. Petr Němec, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 13. prosince 2012

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst.1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 12. 4. 2013.

Ondřej Hořeňovský

Děkuji paní prof. RNDr. Marii Kaplanové, CSc. a Ing. Ondrejovi Panákovi za odborné vedení, rady a připomínky v průběhu mé práce.

## ANOTACE

Teoretická část práce shrnuje současné poznatky o termochromních materiálech na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje a uvádí přehled experimentálních metod studia vlastností těchto komplexů. Zahrnuje teoretické základy měření fluorescenčních vlastností látek s ohledem na záměr práce – využití měření fluorescence barvotvorné složky komplexu – laktonu krystalové violeti (CVL) ke studiu termochromních komplexů, vznikajících interakcí CVL a bisfenolu A (BPA) v matrici oktadekanolu. Toto měření je založeno na tom, že CVL v základní bezbarvé formě vykazuje intenzivní fluorescenci a po rozpadu laktonového kruhu díky interakci s BPA, kdy získá výrazně modrou barvu, nefluoreskuje. V experimentální části jsou specifikovány používané látky a zařízení a popsána metoda přípravy vzorků. Absorpční a fluorescenční měření vlastností CVL byla provedena nejprve v kapalných roztocích v benzenu a toluenu a následně v oktadekanolu bez a s přidavkem vývojky BPA pro široký interval vzájemného poměru jednotlivých látek. Měření bylo prováděno za pokojové teploty (CVL v barevné nefluoreskující formě) i při teplotách vyšších než je teplota tání oktadekanolu, kdy dochází ke změně barevnosti komplexu (CVL ve fluoreskující leukoformě). Na základě měření fluorescence bylo možné stanovit optimální molární poměr vývojky a barviva v termochromním systému.

### **Klíčová slova:**

termochromní komplexy, fluorescence, lakton krystalové violeti, bisfenol A, oktadekanol

## **TITLE**

Fluorescence monitoring of thermochromic behavior of reversibly thermochromic systems based on crystal violet lactone as colorformer

## **ANNOTATION**

Theoretical part summarizes recent findings on thermochromic materials based on molecular charge-transfer complexes. It provides an overview of experimental methods used for studying these complexes properties. Theoretical background for measuring fluorescence of the substances is mentioned with attention to fluorescence measurements of complex colorformer – Crystal Violet Lactone (CVL). Fluorescence was used to study the thermochromic complexes, especially the interaction of CVL and Bisphenol A (BPA) in octadecanol matrix. This measurement was based on fact that CVL in the colorless form exhibits intense fluorescence. Opening the lactone ring when CVL is interacting with BPA results in blue color of the mixture and fluorescence is diminished. Used substances, devices and methods of sample preparation are described in the experimental part. Absorption and fluorescence measurement of CVL was first performed in liquid solutions in benzene and toluene, and consequently in 1-Octadecanol (OD) with and without BPA developer. Wide range of substances molar ratios was also measured. Measurements in OD were performed at room temperature (CVL with BPA in the blue non-fluorescent form) as well as at temperatures higher than the melting temperature of OD, resulting in a color change of the complex (CVL in fluorescent leuco-form, colorless). Fluorescence measurement enabled to determine the optimal molar ratio of developer and dye in thermochromic systems.

### **Keywords:**

Thermochromic Complexes, Fluorescence, Crystal Violet Lactone, Bisphenol A, 1-Octadecanol



# Obsah

SEZNAM ZKRATEK .....	9
1 ÚVOD .....	10
2 TEORETICKÁ ČÁST .....	11
2.1 Termochromní materiály .....	11
Termochromní systémy na bázi leuko-barviv .....	11
Určení stechiometrie termochromních systémů na bázi leuko-barviv .....	12
2.2 Absorpce UV a viditelného záření .....	14
Elektronové přechody víceatomové molekuly .....	14
Lambertův-Beerův zákon .....	16
2.3 Fluorescence .....	16
Zářivé a nezářivé přechody elektronových stavů složitých organických molekul .....	17
Vliv teploty na fluorescenci .....	19
Zhášení fluorescence .....	19
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	21
3.1 Experimentální materiál .....	21
Lakton krystalové violeti (CVL, Crystal Violet Lactone) .....	21
Bisfenol A (BPA, Bisphenol A) .....	21
Oktadekanol (OD, 1-Octadecanol) .....	22
Benzen .....	22
Toluen .....	22
3.2 Experimentální přístroje .....	23
Spektrofluorimetr Aminco Bowman Series 2 .....	23
UV/Vis spektrofotometr Specord 210 .....	25
UV/Vis/NIR spektrofotometr Perkin-Elmer Lambda 950 .....	25
Doplňková zařízení .....	25
3.3 Experimentální postupy .....	26
Postup měření optických vlastností .....	26
Příprava roztoků CVL a BPA .....	27
Formulace termochromních molekulárních komplexů .....	27
Příprava termochromních směsí .....	28
Příprava termochromních vzorků pro měření .....	28
4 VÝSLEDKY A DISKUZE .....	30
4.1 Měření látek v roztocích .....	30
Absorpce roztoků CVL v benzenu .....	30
Absorpce roztoků CVL v toluenu .....	30
Fluorescence roztoků CVL v benzenu .....	31
Fluorescence roztoků CVL v toluenu .....	33
Absorpce roztoků BPA v benzenu .....	35
Absorpce roztoků CVL a BPA v benzenu .....	36

Lakton krystalové violeti v roztoku acetonitrilu s kyselinou octovou. . . . .	37
4.2 Měření optických vlastností látek v oktadekanolu. . . . .	38
Absorpční spektra BPA a CVL v oktadekanolu. . . . .	38
Fluorescenční vlastnosti CVL v oktadekanolu . . . . .	39
Vliv způsobu přípravy vzorků. . . . .	40
Fluorescence termochromních směsí při 20 °C. . . . .	41
Fluorescence termochromních směsí při 80 °C. . . . .	44
Vyhodnocení dat z měření termochromních směsí při 20 °C . . . . .	47
Vyhodnocení dat z měření termochromních směsí při 80 °C . . . . .	48
5 ZÁVĚRY . . . . .	49
POUŽITÁ LITERATURA . . . . .	52

## Seznam zkratek

$a(\lambda)$	absorpční koeficient
$A(\lambda)$	absorbance
BPA	bisfenol A (Bisphenol A)
$c$	je koncentrace ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
CAS	registrační číslo (Chemical Abstracts Service)
CVL	lakton krystalové violeti (Crystal Violet Lactone)
$I_0$	kvantový výtěžek bez přítomnosti zhášedce
$I$	kvantový výtěžek po přidavku zhášedce
$I_\lambda^0$	intenzita záření paprsků dopadajících
$I_\lambda$	intenzita záření paprsků odražených
IC	vnitřní konverze (Internal Conversion)
IR	infračervené záření
ISC	mezisystémový přenos (Intersystem Crossing)
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry)
$k_q$	koncentrace zhášedce, při kterém je intenzita fluorescence snížena na polovinu
$K_{SV}$	Sternova-Volmerova konstanta
$l$	je délka absorpční dráhy (cm)
LG	lauryl galát
$N_a$	Avogadrovo číslo
OD	oktadekanol (1-Octadecanol)
Q	zhášedce
$T(\lambda)$	transmitance
UV	ultrafialové záření
$V_q$	objem zhášedce
VIS	viditelné oblast elektromagnetického spektra
$\varepsilon(\lambda)$	je molární absorpční koeficient ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
$\lambda$	vlnová délka
$\tau_0$	doba života excitovaného stavu bez přítomnosti zhášedce
$\tau$	doba života excitovaného stavu po přidavku zhášedce
$\Phi_0$	kvantový výtěžek bez přítomnosti zhášedce
$\Phi$	kvantový výtěžek po přidavku zhášedce

# 1 Úvod

Termochromní systémy na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje, někdy také označované jako systémy na bázi leuco barviv, patří do skupiny chromogenních materiálů, která jsou působením vnějších vlivů schopné dynamicky měnit svou barvu. Těmito vlivy může být například absorpce fotonu (materiály fotochromní), vnější napětí (materiály elektrochromní), teplo (materiály termochromní) a další. Pojmem termochromní je tedy obvykle zmiňováno takové chování, kdy je barevná změna indukována změnou teploty [1, 2].

Teplota, při které dochází k barevné změně termochromních systémů na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje, bývá v literatuře označována jako teplota přepnutí stavů, teplota odbarvení, aktivační teplota nebo teplota termochromní. Při teplotách nižších jsou termochromní systémy zabarvené a při teplotách ji převyšujících odbarvené. Hodnota aktivační teploty se pro jednotlivá složení systémů liší. Termochromní systémy navíc jeví hysterezní chování, barva vzorku tedy závisí mimo jiné na jeho historii.

Aby bylo možné použít termochromní systémy na bázi leuco barviv pro tisk, je třeba enkapsulovat je do tenké polymerní schránky. Takto připravené částice poté mohou být dispergovány v pojivovém systému tiskové barvy bez rizika chemické změny použitých látek. Díky uzavření systému mohou být dispergovány do nejrůznějších typů tiskových barev – vodou ředitelných, rozpouštědlových a UV-tvrditelných. Rozličnost typů tiskových barev umožňuje tisk nejrůznějšími tiskovými technikami, kterými lze potiskovat papír, plasty, sklo, kov a textilní materiály. Termochromní barvy jsou dnes využívány v bezpečnostním tisku, textilním sítotisku, pro potisk tzv. chytrých obalů, mohou být použity na hračkách a slouží jako prostředek marketingu [3, 4].

V této práci bude jako leuco barvivo v termochromních systémech používán lakton krystalové violeti (anglicky Crystal Violet Lactone, dále v práci zmiňován jako CVL), který v základním stavu fluoreskuje. V mírně protickém prostředí fluorescenci dochází k otevření laktonového kruhu molekuly a tato forma fluorescenční není. Cílem této práce je pokus o využití monitorování změn fluorescenčních vlastností termochromních systémů v závislosti na jejich složení. Fluorescence CVL dosud nebyla pro sledování chování reverzibilních termochromních systémů zkoumána.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Termochromní materiály

Mezi hlavní skupiny materiálů s termochromními vlastnostmi patří kapalné krystaly a systémy na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje (resp. systémy na bázi leuko-barviv). Kapalné krystaly mají cholesterickou (spirálovitou, tzv. chirálně nematickou) strukturu, která způsobuje difrakci dopadajícího záření. Vlnová délka absorbovaného záření závisí na výšce stoupání spirálovité struktury a splnění podmínek interferenčního zesílení záření. Výška stoupání spirálové struktury je závislá na teplotě – kapalné krystaly mění s teplotou svou geometrii a tím i jejich barvu.

Většina termochromních systémů na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje jsou tříložkové systémy skládající se z barviva (anglicky colorformer), rozpouštědla (co-solvent) a vývojky (developer). Barvivo působí v systému jako barvotvorná složka, která v závislosti na svém okolí a podmínkách mění svou barvu nebo se odbarvuje. Příkladem látek používaných jako barvivo v termochromních systémech na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje jsou spiro-laktony, triarylmethany a spiropyran. Vývojka je akceptorem elektronu (resp. donorem protonu). Hydrofobní a netěkavé rozpouštědlo tvoří látkové prostředí termochromního systému. Pro termochromní systémy na bázi leuko-barviv je charakteristická teplota, při které dochází k roztavení rozpouštědla a odbarvení systému (zahřátím termochromního systému nad tuto teplotu dochází k roztátí rozpouštědla a tak může dojít k zeslabení interakce molekuly barviva a vývojky). Po ochlazení směsi dochází k návratu do původního barevného stavu. Jedná se o stav reverzibilní, vykazující hysterezní chování (viz kapitola 3.3).

Existují i další typy termochromních materiálů. Patří mezi ně například polymery obsahující v hlavním řetězci konjugovaný systém vazeb, u kterých může být vlivem teploty indukována změna konformace, která způsobí změnu absorpčního spektra molekuly. Příkladem takových polymerů mohou být polyacetyleny, polyaniliny a polythiofeny [2].

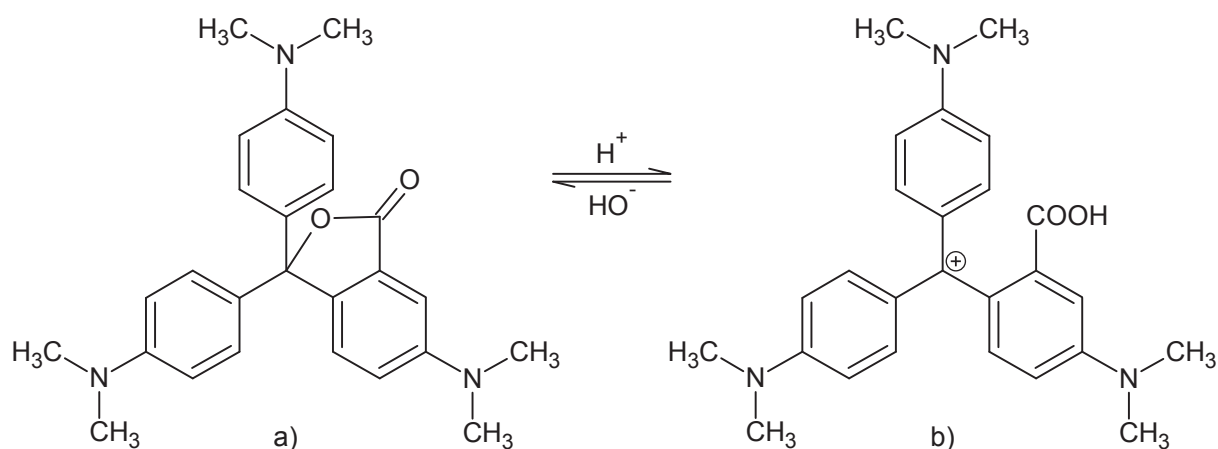
#### **Termochromní systémy na bázi leuko-barviv**

Leuko-barvivo obsažené v termochromních molekulárních komplexech s přenosem náboje je citlivé na pH prostředí, ve kterém se nachází. Díky tomu je schopné reverzibilní změny barevného a bezbarvého stavu. Kromě barviva tyto systémy obsahují rozpouštědlo s nízkou teplotou tání a vývojku. Rozpouštědlem mohou být hydrofobní sloučeniny s dlouhým řetězcem, obvykle alifatického charakteru. Mohou jimi být mastné kyseliny, amidy nebo alkoholy. Za předpokladu, že je směs formulována správně, dochází ke změně z barevného do bezbarvého stavu při ohřevu směsi nad bod tání rozpouštědla. Do původního barevného stavu se vrací až když rozpouštědlo po ochlazení ztuhne.

Tvorba zabarveného komplexu barviva a vývojky je výrazná při teplotě nižší než je teplota aktivační. Když je rozpouštědlo použito v systému roztaveno, komplex barviva a vývojky se rozpadne a tím dojde k odbarvení směsi.

Leuko-barviva jsou obvykle donorem elektronu. Ve výzkumech byl dosud nejčastěji jako barvivo termochromních systémů na bázi leuko-barviv používán lakton krystalové violeti (Crystal Violet Lactone, CVL). Byl proto využíván i v této práci. Je halochromní látkou, reaguje na pH změnou své barvy. Lakton krystalové violeti je mírně nažloutlý prášek, v kyselém prostředí se barví do modra. Tato vlastnost je reverzibilní, vrácením původních podmínek (kyselosti/zásaditosti) dochází k návratu do původního stavu barevnosti. Lakton krystalové violeti díky tomu může sloužit jako pH indikátor.

Zbarvení CVL v kyselém prostředí do modra je využíváno například u propisovacích papírů, konkrétně u bezuhlíkových typů CCB (Carbonless Copy Paper), také známých jako NCR (No Carbon Required). Roztok nebo inkoust obsahující rozpuštěné CVL je mikroenkapsulován do polymerní schránky. Mikro kapsle jsou dispergovány do pojivového systému, který je poté v tenké vrstvě nanesen na spodní stranu vrchního listu (originálu) těchto papírů. Spodní list má přijímací vrstvu s obsahem kaolinu, která je mírně kyselá. Pohybem hrotu psací potřeby jsou kapsle v místě styku rozrušeny a uvolněné barvivo reaguje s přijímací vrstvou spodního papíru. Tím dojde ke zmodrání přijímací vrstvy na místech styku hrotu s listem papíru. Tak se vytvoří na spodním listu kopie [1, 5, 16]. V termochromních směsích používaných v této práci byl kaolin způsobující otevření laktonového kruhu nahrazen bisfenolem A. Reverzibilní otevírání laktonového kruhu v kyselém prostředí CVL ilustruje obrázek 2.1.



Obrázek 2.1 Schéma reverzibilního termochromního chování molekuly laktonu krystalové violeti v protickém a aprotickém prostředí. Stav a) označuje molekulu v leuko-stavu (bezbarvá, fluoreskující), zatímco molekula ve stavu b) má otevřený laktonový kruh, je zbarvená do modra a fluorescence je potlačena [19]

### Určení stechiometrie termochromních systémů na bázi leuko-barviv

Změna barvy je u termochromních systémů reverzibilní pouze v případě, že jsou připraveny ve správných poměrech jednotlivých látek. Záleží tedy jak na typech použitých látek, tak na formulacích směsí. Výzkum prokázal, že při nevhodné formulaci systému může být jeho chování dokonce nevratné, nebo intenzita barvy klesá s časem [7]. Problematika určení vhodných látek a jejich stechiometrie byla řešena různými metodami.

Luthern a Peredes [5, 6] se zabývali určením vhodné formulace pomocí měření reflexních spekter. Podle jejich studie většina patentové literatury určuje barevnou saturaci při poměru 2 molekul BPA ku 1 molekule CVL, ale tento vztah nebyl určován systematicky. Navrhují proto tzv. Jobsovu metodu, která je založena na kontinuální změně poměru složek a následném výpočtu ideálního poměru. Z absorpčních spekter modré formy termochromních komplexů měřením spektrofotometrem zjistili, že nejintenzivnější barva směsi BPA + CVL je získána při jejich vzájemném molárním poměru 4 : 1, tedy dvakrát vyšší. Nejvyšší hodnota reflektance byla při vlnové délce 604 nm. Jako rozpouštědlo byl používán 1-tetradekanol (myristylalkohol, TD). Teplota tání 1-tetradekanolu je 38 °C. Měněný byl vzájemný poměr BPA a CVL, který byl přidáván do konstantního množství rozpouštědla. Autoři tak neberou v úvahu, že menší množství CVL ve stejném množství TD snižuje počet možných center barevnosti, protože koncentrace CVL v rozpouštědle se mění jinak než jak se mění poměr BPA ku CVL.

Z poměru 4 : 1 vycházel Panák [8] při návrhu experimentálního plánu. Tato hodnota poměru byla převzata jako středový bod, který byl doplněn o vyšší a nižší poměry BPA ku CVL, to celé pro tři různé molární poměry oktadekanolu (OD) – 20, 45 a 70. Pro přesnou formulaci směsi viz kap. 3.3. Tento experimentální plán sloužil jako výchozí i pro tuto práci.

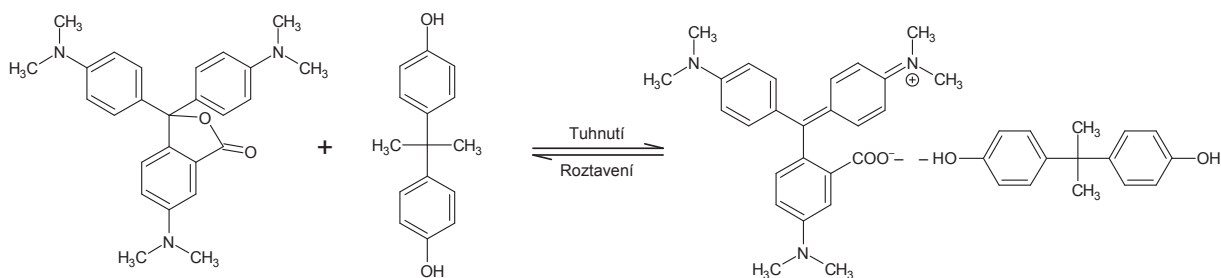
Práce MacLarena a White [9–11] využívají pro určení ideálního poměru CVL a vývojky infračervenou (IR) a Ramanovu spektroskopii a diferenciací skenovací kalorimetrii (DSC). Jako vývojka byl používán lauryl galát (LG). V první práci [9] byly zkoumány binární směsi CVL a OD s kontinuální změnou jejich vzájemného poměru. V roztaveném stavu to byly tmavě modré viskózní kapaliny. Měření bylo provedeno po zchlazení a vytvoření modré skelné vrstvy. Pozorována byla krystalizace LG, která se projevovala zbledením a snížením intenzity barvy. Byl zjištěn zánik pásů původních látek a vznik pásů příslušejících vzniklému komplexu LG a CVL. Tím potvrdil vznik komplexu barviva a vývojky při použití LG a CVL. Byly zkoumány intenzity pásů vibrační karboxylových ( $1359$  and  $720\text{ cm}^{-1}$ ) a C-N ( $1548$  and  $918\text{ cm}^{-1}$ ) skupin. Optimální poměr byl navržen 3 LG ku 1 CVL. Poměr 3 ku 1 byl ověřen i termální analýzou.

V další práci MacLarena a White [12] byly zkoumány interakce vývojka-rozpouštědlo a jejich vliv na interakci barvivo-vývojka. U poměru 2 LG : 1 OD byla termální analýzou zjištěna tvorba komplexu. V Ramanových spektrech byla tvorba komplexu pozorována změnou polohy vibrace C=O z  $1658\text{ cm}^{-1}$  na  $1683\text{ cm}^{-1}$ . Byla připravena a změřena ternární směs v molárních poměrech 40 OD : 6 LG : 1 CVL. Rovnovážna Ramanova spektra zmíněné ternární směsi a binární směsi 40 OD : 6 LG (shodná, pouze bez obsahu CVL) byla téměř shodná.

Seeboth [13] použil ve své práci CVL a čtyři různé vývojky, mezi kterými byl i BPA a LG. Jako rozpouštědlo byl používán methyl-stearát, který má dlouhý uhlíkový řetězec podobně jako oktadekanol. Zrovna tak má i polární koncovou skupinu. Bylo zjištěno, že při použití BPA je intenzita barvy vyšší než v případě směsi s LG. BPA je tedy z tohoto pohledu vhodnější pro použití v termochromních systémech než LG. V provedeném experimentu byl zjištěn rozpor tvrzení o závislosti pH prostředí na stavu CVL (otevřený/zavřený laktonový kruh), protože nejkyselější

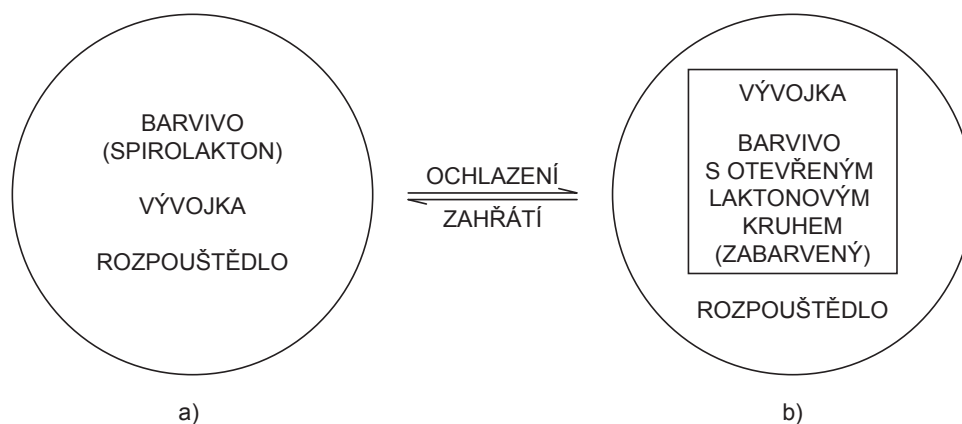
vývojka vykazovala nejnižší intenzitu barvy. Hlavním faktorem je pravděpodobně tvorba komplexů vývojka-vývojka a vývojka-barvivo.

Schéma, uvedené na obrázku 2.2, zobrazuje interakci CVL s BPA. Při teplotě nižší, než je teplota aktivační (teplota tání rozpouštědla), dochází k přenosu náboje, otevření laktonového kruhu a vzniká barevný komplex obou látek. Při zahřátí směsi nad aktivační teplotu se komplex rozpadá, laktonový kruh CVL se uzavírá a směs se odbarvuje. Pokud chceme využít měření intenzity fluorescence k indikaci počtu molekul laktonu krystalové violeti i při vyšších teplotách, je třeba vzít v úvahu i teplotní zhášení fluorescence.



Obrázek 2.2 Schéma interakce molekul CVL a BPA [19]

Burkinshaw [7] popsal idealizované chování mikroenkapsulovaného ternárního termochromního systému na bázi leuko-barviv, který vychází z rozdělení fází vlivem teploty. Oba reverzibilní stavy lze zjednodušeně ilustrovat tak, jak ukazuje schéma na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3 Schéma mikroenkapsulovaných termochromních systémů na bázi leuko-barviv (resp. systémů na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje). Ve stavu a) je systém roztavený, homogenní a bezbarvý. Ve stavu b) je v pevném stavu, heterogenní a zbarvený [7]

## 2.2 Absorpce UV a viditelného záření

### Elektronové přechody víceatomové molekuly

Elektronový přechod (excitace) je založený na absorpci fotonu. Ta způsobí přechod elektronu z orbitalu molekuly v základním stavu na neobsazený orbital. Molekula je pak v tzv. excitovaném

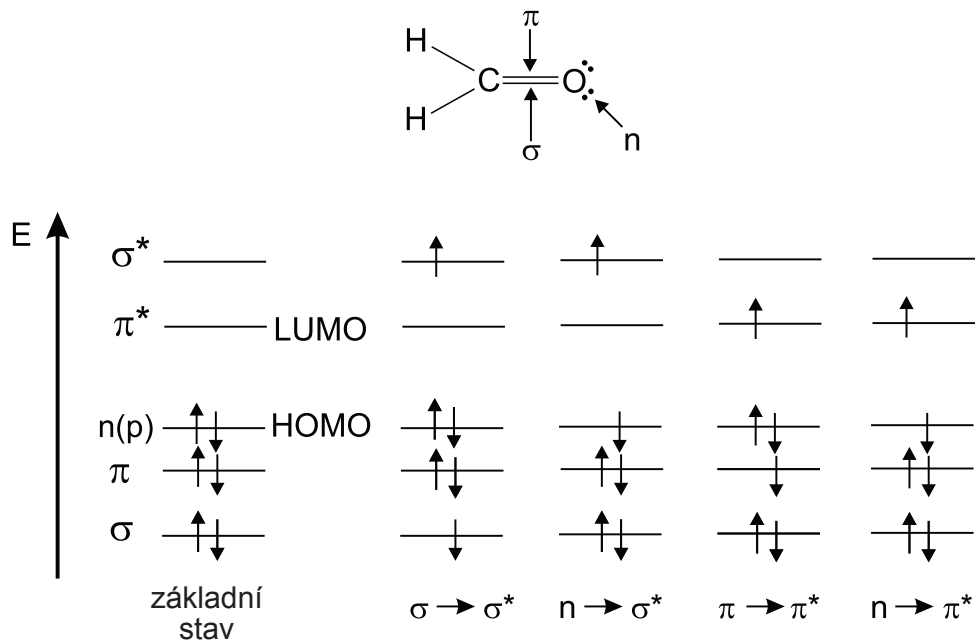


stavu. Existuje pět typů molekulových orbitalů. Molekulový orbital  $\sigma$  může být tvořen dvěma  $s$  atomovými orbitaly, jedním  $s$  a jedním  $p$  atomovým orbitalem, nebo dvěma  $p$  atomovými orbitaly s rovnoběžnou osou symetrie. Takto vytvořená vazba se nazývá vazba  $\sigma$ . Molekulový orbital  $\pi$  je tvořen dvěma překrývajícími se  $p$  atomovými orbitaly, tato vazba se nazývá  $\pi$  vazba.

Například v molekule ethylenu ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) jsou uhlíky vázány jednou  $\sigma$  a jednou  $\pi$  vazbou. Absorpce fotonu příslušné energie může způsobit přechod jednoho z  $\pi$  elektronů do protivazebného orbitalu značeného  $\pi^*$ . Tento přechod se nazývá  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Pro přechod  $\sigma$  elektronu je potřebná vyšší energie odpovídající energii vzdáleného UV záření.

Molekulové orbitály se tedy liší svou energií. Pokud jsou v molekule heteroatomy jako kyslík a dusík, může mít navíc nevazebné orbitály. Ty jsou označovány jako  $n$  orbitály. Přechod z nevazebného orbitalu na orbital protivazebný je možný a značí se  $n \rightarrow \pi^*$ . Na obrázku 2.4 jsou zobrazeny energetické hladiny molekulových orbitalů formaldehydu a jednotlivé elektronové přechody.

V absorpční a fluorescenční spektroskopii hrají roli dva důležité molekulové orbitály. Nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital) a nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Oba jsou určovány pro molekulu v základním stavu (viz. obrázek 2.4). Na příklad HOMO formaldehydu je  $n$  a LUMO je  $\pi^*$ .



Obrázek 2.4 Energetické hladiny molekulových orbitalů formaldehydu (HOMO = nejvyšší obsazený molekulový orbital, LUMO = nejnižší neobsazený molekulový orbital) a možnosti jejich přechodů [14]

Pro většinu molekul platí následující pořadí energií elektronových přechodů:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

Při přechodu jednoho ze dvou elektronů z molekulárního orbitalu molekuly v základním stavu do molekulárního orbitalu vyšší energie se jeho spin nemění a kvantové číslo zůstává nulové ( $S = \sum s_i$ ,  $s_i = +\frac{1}{2}$  nebo  $-\frac{1}{2}$ ). Protože multiplicita základního i excitovaného stavu je rovna 1 ( $M = 2S + 1$ ), nazývají se stavy singletovými. Molekula v singletovém stavu však může podlehnout konverzi do stavu, ve kterém dojde ke změně spinu excitovaného elektronu. Protože následně mají dva elektrony shodný spin, multiplicita je rovna 3. Tento stav se nazývá tripletový [14].

### Lambertův-Beerův zákon

Účinnost absorpce záření absorbujícím médiem při vlnové délce  $\lambda$  je charakterizována absorpčností  $A(\lambda)$  nebo transmitancí  $T(\lambda)$ , definovanými jako

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = -\log T(\lambda) \quad (2.1)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_\lambda}{I_\lambda^0}$$

kde  $I_\lambda^0$  a  $I_\lambda$  jsou intenzity záření paprsků dopadajících, resp. odražených od absorbujícího média.

V případě měření zředěných roztoků odpovídá závislost absorpčností vzorků zákonu Lambert-Beera

$$A(\lambda) = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = \varepsilon(\lambda)lc \quad (2.2)$$

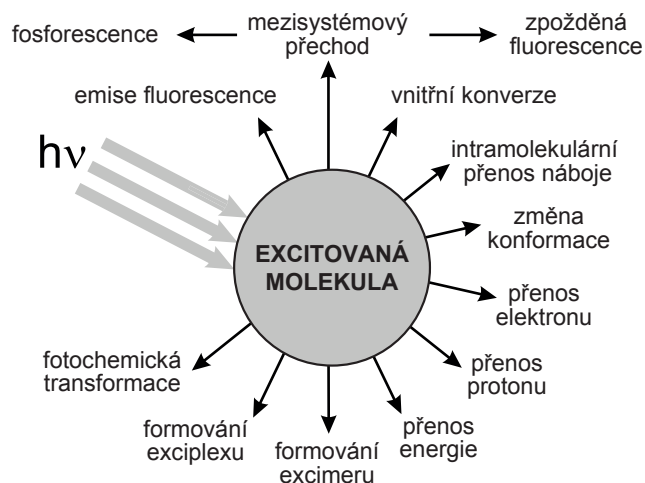
kde  $\varepsilon(\lambda)$  je molární absorpční koeficient ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  je koncentrace ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a  $l$  je délka absorpční dráhy (cm).

Absorpční koeficient  $a(\lambda)$  je absorpčností dělená délkou optické dráhy a lze jej vyjádřit jako

$$a(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{l} = \frac{1}{l} \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} \quad \text{nebo} \quad I_\lambda = I_\lambda^0 10^{-a(\lambda)l} \quad (2.3)$$

## 2.3 Fluorescence

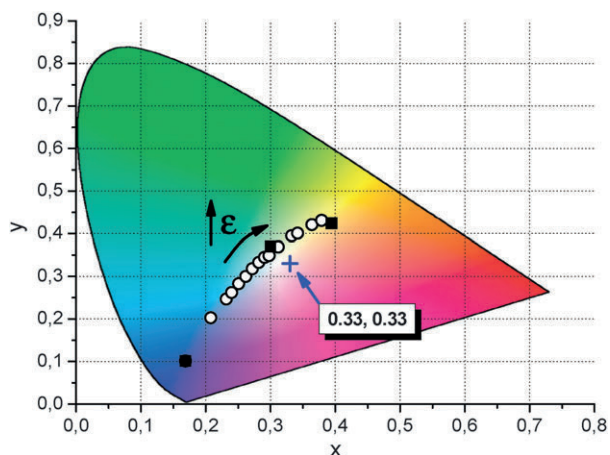
Fluorescence je jedním z typů fotoluminiscence. Vzniká excitací molekuly působením záření a následným návratem do základního stavu, čímž může dojít k vyzáření fotonu. Vyzáření fotonu je však pouze jedním z mnoha způsobů deexcitace. Další možné způsoby jsou uvedeny na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3 Způsoby deexcitace molekul [14]

Fluorescence molekuly je ovlivňována mikroprostředím, ve kterém se nachází. Mezi faktory, které mohou fluorescenci ovlivňovat, patří polarita prostředí, přítomnost vazeb vodíkovými můstky, pH, tlak, viskozita, teplota, přítomnost zhášečů, elektrický potenciál a výskyt iontů.

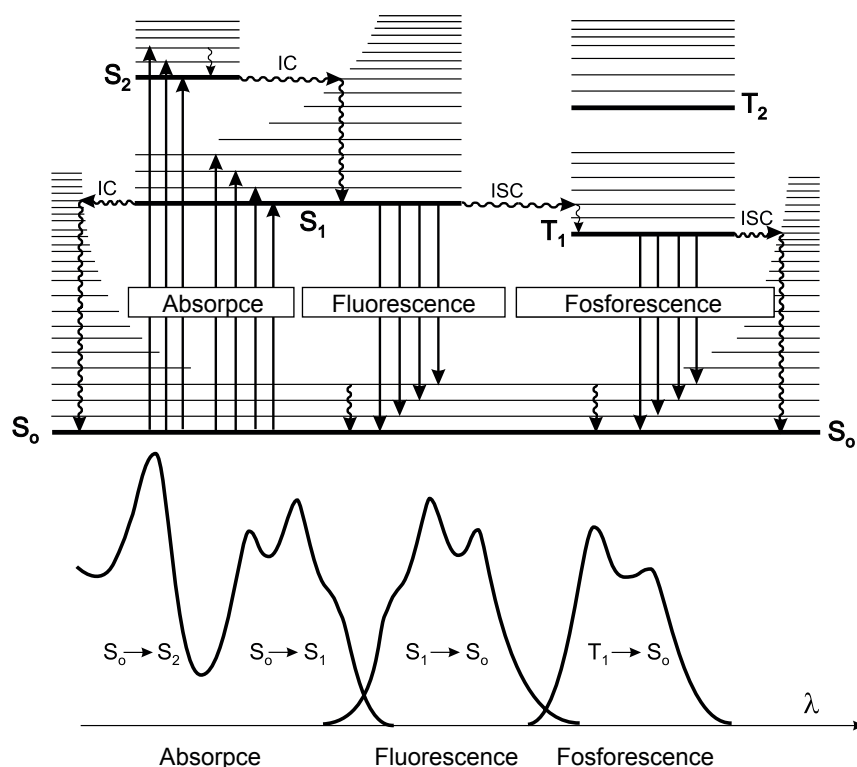
Vliv různé polaritě rozpouštědel na vlnovou délku maxima fluorescence (její barvu) byl sledován například v práci Karpiuka [15]. Získané výsledky jsou zobrazené diagramu v CIE xy uvedeném na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4 Závislost maxima vlnové délky fluorescence CVL na polaritě rozpouštědla [15]

### Zářivé a nezářivé přechody elektronových stavů složitých organických molekul

Obvyklým znázorněním možných intramolekulárních procesů je Perrinův-Jablonského diagram, znázorněný na obrázku 2.5. Mezi tyto přechody patří absorpce fotonu, vnitřní konverze (IC), fluorescence, mezisystémový přechod (ISC), fosforescence, zpožděná fluorescence a triplet-tripletový přechod. Po absorpci fotonu může docházet k vibrační relaxaci (v rámci jednoho excitovaného stavu na jeho nejnižší vibrační hladinu). Singletové stavy jsou značeny  $S_0$  (základní stav),  $S_1$ ,  $S_2$ , ...,  $S_n$  a tripletové stavy  $T_1$ ,  $T_2$ , ...,  $T_n$ . Každý elektronový stav má vibrační hladiny (na obrázku 2.5 jsou znázorněny nepopsanými tenkými vodorovnými linkami).



Obrázek 2.5 Perrinův-Jablonského diagram a relativní pozice spekter absorpce, fluorescence a fosforescence složité organické molekuly [14]

Tabulka 2.1 shrnuje přibližné rozdělení časů jednotlivých přechodů. Nejkratší je absorpce, emise fotonu fluorescence by byla podobně rychlá, ale je zdržena dobou života excitovaného stavu  $S_1$ .

Tabulka 2.1 Orientační doby života excitovaných stavů [14]

Absorpce	$10^{-15}$ s
Vibrační relaxace	$10^{-12}$ – $10^{-10}$ s
Doba života excitovaného stavu $S_1$	$10^{-10}$ – $10^{-7}$ s (fluorescence)
Mezisystémový přechod (ISC)	$10^{-10}$ – $10^{-8}$ s
Vnitřní konverze	$10^{-11}$ – $10^{-9}$ s
Doba života excitovaného stavu $T_1$	$10^{-6}$ –1 s (fosforescence)

Vnitřní konverze (IC) je nezářivý přechod mezi dvěma stavy shodné multiplicity. Pokud je molekula excitována do stavu vyššího než na nejnižší vibrační hladinu prvního elektronového stavu, uplatní se vibrační relaxace, kterou se excitace dostane na nulovou vibrační hladinu stavu  $S_1$ . Pokud je singletový stav po excitaci vyšší než  $S_1$ , uplatní se navíc vnitřní konverze.

Fluorescencí je nazýván přechod z hladiny  $S_1$  na  $S_0$ , který je doprovázen vyzářením fotonů. K emisi fluorescence dochází až na výjimky z hladiny  $S_1$ , proto její vlastnosti (kromě polarizace) nezávisí na vlnové délce excitačního záření. Vlnová délka maxima emise je z důvodu Stokesova posuvu posunuta k vyšším hodnotám než je hodnota maxima absorpce. Fluorescence má tedy vždy nižší energii záření než mělo excitující záření, ačkoliv může docházet k mírnému překryvu absorpčního a emisního spektra. Stokesův posuv je ve vlnočtech vyjádřený rozdíl mezi maximem

absorpčního spektra a maximem spektra fluorescenčního. Emise záření je stejně rychlá jako jeho absorpce ( $\approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ). Před tím však excitované molekuly zůstanou po určitý čas ve stavu  $S_1$  (doba je závislá na typu molekuly a médiu).

K *mezisystémovému přechodu (ISC)* dochází při přechodu mezi singletovým stavem  $S_1$  a tripletovým stavem  $T_n$ . Poté je excitovaný stav vibrační relaxací přenesena do  $T_1$  stavu. Stejně jako vnitřní konverze je to proces nezářivý, je však isoenergetický.

*Fosforescence* je zářivý proces deexcitace tripletového stavu  $T_1$  do základního stavu  $S_0$ . Při nízkých teplotách lze u pevných vzorků pozorovat emisi trvající sekundy, minuty a delší. Vlnová délka maxima fosforescence je větší než je vlnová délka maxima fluorescence, protože  $T_1$  stav má obvykle nižší energii než stav  $S_1$ .

*Zpožděná fluorescence* je zářivý přechod stejné vlnové délky jakou má fluorescence. Může k ní dojít dvěma způsoby. Prvním z nich je termální aktivace, ke které může docházet při malém energetickém rozdílu mezi  $T_1$  a  $S_1$  stavy. Druhým je triplet-tripletová anihilace, která vzniká srážkou dvou molekul v tripletovém stavu, což může poskytnout dostatek energie pro přechod jedné z molekul do stavu  $S_1$  [14].

### Vliv teploty na fluorescenci

Obecně platí, že se vzrůstající teplotou kvantový výtěžek fluorescence klesá. Nezářivé procesy jsou při vyšších teplotách efektivnější z důvodu srážek molekul s molekulami rozpouštědla (nebo kyslíkem či nečistotami) nebo intramolekulárních vibrací a rotací. Při nízké teplotě jsou tyto efekty potlačeny a fluorescence výrazně roste.

Počet molekul  $N_2$  a  $N_1$  a jejich poměr ve stavech  $E_1$  a  $E_0$  musí splňovat Boltzmannův zákon

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{-(E_1-E_0)}{kT}} = e^{\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.4)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $h$  je Planckova konstanta.

Empirický vztah popisující teplotní závislost fluorescence, kterému odpovídají často experimentálně naměřená data je

$$\ln\left(\frac{1}{\Phi_F} - 1\right) \sim \frac{1}{T} \quad (2.5)$$

kde  $\Phi_F$  je kvantový výtěžek fluorescence [14].

### Zhášení fluorescence

Zhášení fluorescence je možné definovat jako bimolekulární proces, kterým je snižován kvantový výtěžek fluorescence beze změny emisního spektra fluorescence. Dvěma hlavními typy jsou dynamické a statické zhášení fluorescence. K dynamickému zhášení fluorescence dochází, když je molekula v excitovaném stavu deaktivována (tj. navrací se nezářivě do základního stavu) při srážce s molekulou zhášedla. Ke statickému zhášení může docházet buď přiblížením molekuly zhášedle  $Q$

do sférické vzdálenosti efektivního zhášení, kde je fluorescence efektivně zhášena. Druhou možností statického zhášení je kontakt molekuly a zhášeče a vytvoření nefluorescenčního komplexu.

Dynamické zhášení fluorescence lze popsat vztahem Sterna a Volmera [14]

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.6)$$

kde  $\Phi_0$  je kvantový výtěžek bez přítomnosti zhášeče,  $\Phi$  je kvantový výtěžek po přidavku zhášeče o koncentraci  $[Q]$ ,  $\tau_0$  je doba života excitovaného stavu bez přítomnosti zhášeče,  $\tau$  je doba života excitovaného stavu po přidavku zhášeče,  $I_0$  je kvantový výtěžek bez přítomnosti zhášeče,  $I$  je kvantový výtěžek po přidavku zhášeče,  $k_q$  je koncentrace zhášeče, při kterém se intenzita fluorescence sníží na polovinu a  $K_{SV} = k_q \tau_0$  je Sternova-Volmerova konstanta.

Statické zhášení lze spočítat podle vztahu

$$\frac{I_0}{I} = e^{(V_q N_a [Q])} \quad (2.7)$$

kde  $V_q$  je objem zhášeče a  $N_a$  je Avogadrovo číslo.

Narozdíl od rovnice 2.6, není poměr  $I_0/I$  v rovnici 2.7 lineární v celém rozsahu. Pouze pro nízké koncentrace zhášeče lze vztah zjednodušit na

$$e^{(V_q N_a [Q])} \approx 1 + V_q N_a [Q] \quad (2.8)$$

Pro nízké koncentrace tedy platí téměř lineární závislost poměru intenzit na koncentraci.

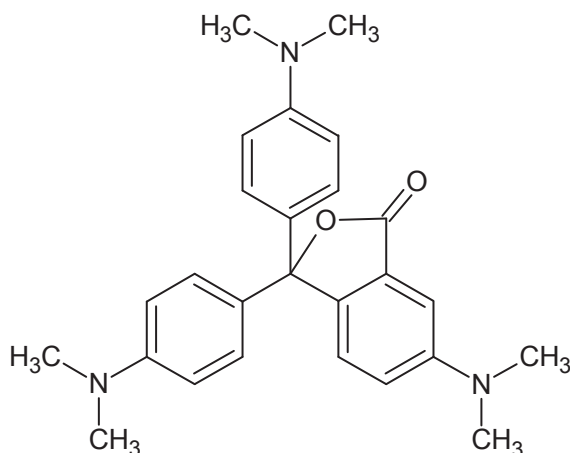
## 3 Experimentální část

### 3.1 Experimentální materiál

#### Lakton krystalové violeti (CVL, Crystal Violet Lactone)

Laktony vznikají reakcí karboxylové skupiny s hydroxylovou skupinou téže molekuly. Tak vzniklá esterová vazba, která vede ke vzniku kruhové molekuly. Lakton krystalové violeti (CVL) je triviální název pro sloučeninu s chemickým názvem 3,3-Bis(*p*-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalide podle IUPAC. Sumární chemický vzorec látky je  $C_{26}H_{29}N_3O_2$ . Centrálnímu laktononému kruhu vděčí za termochromní vlastnosti (viz kapitola 2.1). Proto v připravovaných termochromních systémech plní funkci barviva (tzv. colorformer).

V práci byl použitý CVL byl vyroben Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. Molární hmotnost látky je  $415,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a teplota tání  $180\text{--}185 \text{ }^\circ\text{C}$ . CAS číslo látky je 1552-42-7. Výrobce udávaná čistota má hodnotu 95 %. Látka nebyla dále chemicky čistěna.

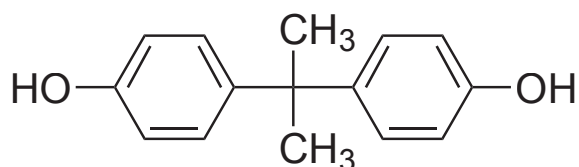


Obrázek 3.1 Strukturální vzorec molekuly laktonu krystalové violeti

#### Bisfenol A (BPA, Bisphenol A)

Bisfenol A je triviální název pro sloučeninu s chemickým vzorcem 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane podle IUPAC. Látka má CAS číslo 80-05-7. Sumární chemický vzorec látky je  $C_{15}H_{16}O_2$ . V připravovaných termochromních systémech má BPA funkci vývojky (tzv. developeru).

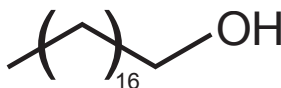
Použitý BPA byl vyroben Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. Molární hmotnost látky je  $228,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a teplotu tání má v rozmezí  $156\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Výrobce udávaná čistota má hodnotu 99 %. Látka nebyla dále chemicky čistěna.



Obrázek 3.2 Strukturní vzorec molekuly bisfenolu A

### Oktadekanol (OD, 1-Octadecanol)

Použitý OD byl vyroben společností Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. Molární hmotnost látky je  $270,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , teplotu tání má v rozmezí  $57\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$  a bod varu při  $15 \text{ mmHg}$  je  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sumární chemický vzorec látky je  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$ . Výrobce udává čistota má hodnotu  $99 \%$ . Látka nebyla dále chemicky čistěna.

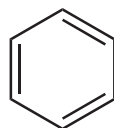


Obrázek 3.3 Strukturní vzorec molekuly oktadekanolu

### Benzen

Lakton krystalové violeti je rozpustný v nepolárních rozpouštědlech, proto byl pro měření fluorescence a absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti v roztoku zvolen benzen. Dostatečně rozpouštěl CVL a současně BPA. Zároveň byla v benzenu zachována schopnost CVL fluoreskovat. Benzen je čirá a bezbarvá kapalina s charakteristickým zápachem. Je těkavý a hořlavý. Jeho teplota tání je  $5,5 \text{ }^\circ\text{C}$  a teplota varu  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Hustota má hodnotu  $880 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Sumární chemický vzorec látky je  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Je dobře rozpustný ve většině organických rozpouštědel [16].

V práci byl pro měření látek v roztocích použit benzen vyrobený společností Lach-Ner, s.r.o. Jeho molární hmotnost byla  $78,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , chemická čistota  $99,92 \%$ , hustota  $0,88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a identifikační CAS číslo 71-43-2.



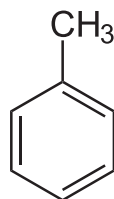
Obrázek 3.4 Strukturní vzorec molekuly benzenu

### Toluen

Podobně jako benzen, i toluen dostatečně rozpouštěl CVL i BPA, proto byl použit pro analogické měření a ověření získaných dat. Toluén (methylbenzen podle IUPAC) je zdraví škodlivý aromatický uhlovodík. Sumární chemický vzorec látky je  $\text{C}_7\text{H}_8$ . Má podobu čiré, ve vodě nerozpustné kapaliny. Je těkavý a jeho páry tvoří se vzduchem třaskavou směs [17].



Pro měření látek v roztocích byl v práci použit toluen od společnosti Lach-Ner, s.r.o. s molární hmotností 92,14 g/mol, jeho chemická čistota byla 99,64 %, hustota 0,87 g.cm<sup>-3</sup>. Identifikační CAS číslo toluenu je 108-88-3.



Obrázek 3.5 Strukturální vzorec molekuly toluenu

## 3.2 Experimentální přístroje

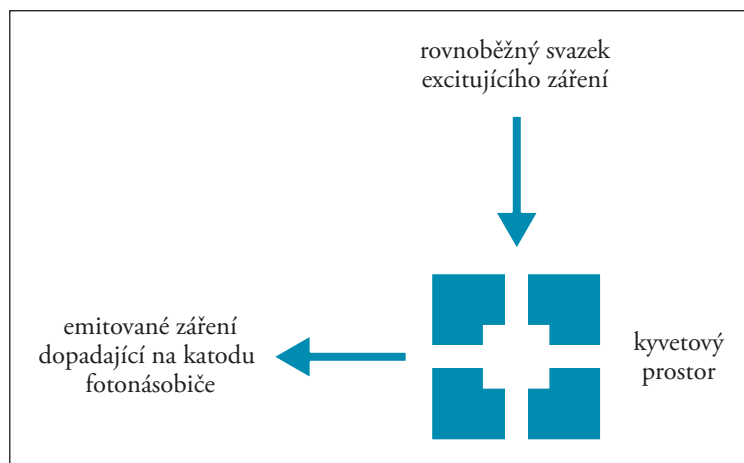
### Spektrofluorimetr Aminco Bowman Series 2

Pro měření fluorescenčních spekter – emisních i excitačních – byl využit jednopaprskový spektrofluorimetr Aminco Bowman Series 2. Zdrojem záření je 150W xenonová kontinuální lampa a rozsah měřitelných vlnových délek je 180–850 nm. Umožňuje rovněž měření polarizovaných spekter fluorescence. Intenzitu naměřeného signálu lze ovlivňovat změnou napětí fotonásobiče, tj. změnou zesílení detekovaného signálu. Provedeným měřením fluorescence vybraného termochromního vzorku pro různé hodnoty napětí fotonásobiče byla zjištěna nelineární závislost intenzity signálu na napětí fotonásobiče. Průběh je znázorněn na obrázku 3.6 vpravo, v levé části je zobrazen samotný přístroj. Pokud to bylo možné, bylo z důvodu nelineární závislosti intenzity signálu na napětí fotonásobiče používáno pro měření shodné napětí.



Obrázek 3.6 Přístroj Aminco Bowman Series 2 (vlevo) a závislost intenzity signálu na napětí (vpravo)

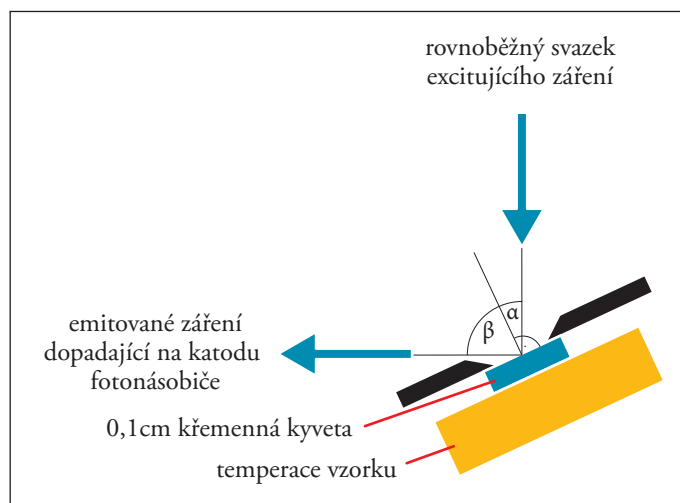
Na obrázku 3.7 je uvedeno schéma uspořádání přístroje pro měření fluorescence roztoků, které bylo prováděno ve směru kolmém na směr paprsku excitujícího záření. Při tomto měření byla používána křemenná kvjeta se čtvercovou podstavou a optickou délkou 1 cm.



Obrázek 3.7 Schéma fluorescenčního měření – kolmé uspořádání pro měření roztoků

Na obrázku 3.8 je zobrazeno schéma využívané pro reflexní měření pevných vzorků termochromních systémů. Toto měření bylo prováděno při dvou teplotách, 20 a 80 °C. Na tyto teploty byl vzorkový prostor temperován termostatem s cirkulující vodou. Teplota 80 °C byla použita z důvodu tání oktadekanolu přibližně při 60 °C. Teplota o 20 °C převyšující teplotu tání oktadekanolu byla použita jako dostatečná rezerva pro roztavení směsí kvůli nedokonalé možnosti temperace kyvety – temperovaná byla pouze její zadní strana.

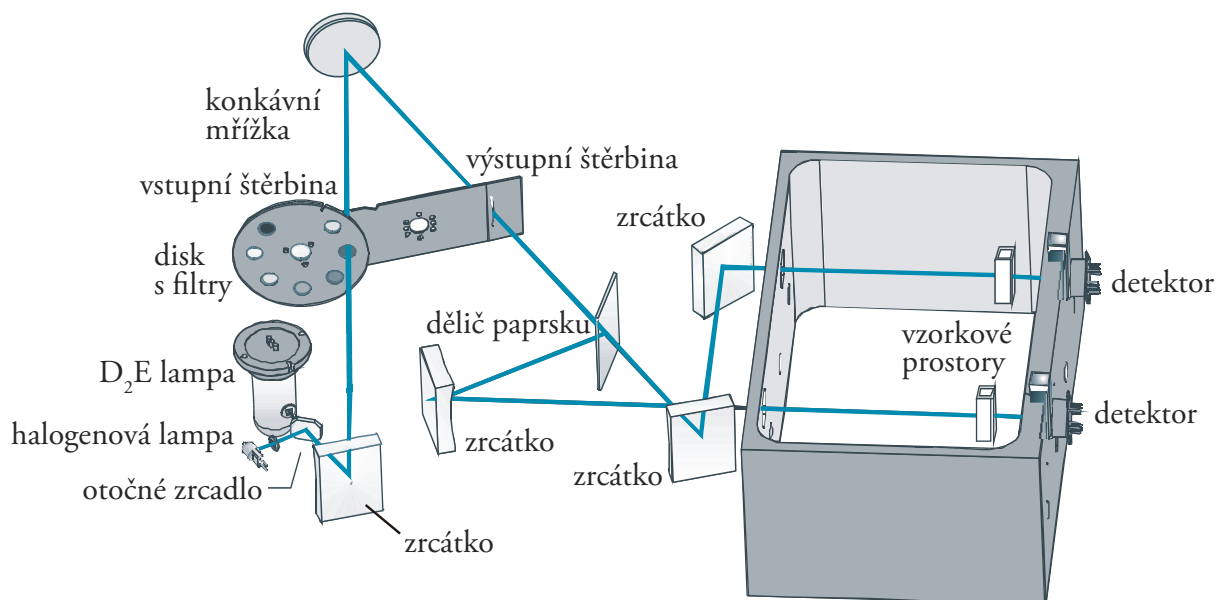
Měření fluorescenčních a excitačních spekter musí být provedeno tak, aby úhel dopadu  $\neq$  úhel odrazu ( $\alpha \neq \beta$ ). Úhel  $\beta$  lze na přístroji měnit v rozmezí od  $-10^\circ$  do  $+25^\circ$  od výchozího úhlu  $45^\circ$  od kolmice. Pro veškerá měření bylo používáno nastavení úhlu dopadu excitujícího záření  $\alpha = 25^\circ$  a odrazu  $\beta = 65^\circ$  (odpovídá nastavené hodnotě 20 na stupnici na přístroji).



Obrázek 3.8 Schéma fluorescenčního měření – uspořádání na odraz využívané při měření teplotních závislostí termochromních systémů při dvou teplotách

## UV/Vis spektrofotometr Specord 210

Pro měření absorpčních spekter roztoků byl použit UV/VIS Spektrofotometr Specord 210 vyrobený společností Analytik Jena. Jedná se o dvoupraskový přístroj s nastavitelnou štěrbinou a dvěma zdroji záření – deuteriovou a halogenovou lampou. Umožňuje měření v rozsahu vlnových délek od 190 do 1100 nm. Schéma spektrofotometru je zobrazeno na obrázku 3.9.



Obrázek 3.9 Uspořádání měření na UV/Vis spektrofotometru Specord 210 [18]

## UV/Vis/NIR spektrofotometr Perkin-Elmer Lambda 950

Pro měření teplotní závislosti absorpčních spekter termochromních systémů byl použit UV/Vis/NIR spektrofotometr Perkin-Elmer Lambda 950. Přístroj byl použit z důvodu nedostupnosti příslušenství pro temperaci vzorku na přístroji Specord 210. Měření bylo provedeno mezi dvěma křemennými skly z důvodu saturace signálu při použití 0,1cm kvety, která byla používána pro měření fluorescence.

### Doplňková zařízení

Navazování látek pro přípravu roztoků a termochromních směsí bylo prováděno na analytických vahách ABS 220-4 od firmy Kern. Jejich maximální přípustné zatížení je 220 g s rozlišením 0,1 mg. Pro urychlení rozpouštění CVL a BPA v benzenu, resp. v toluenu, byla použita ultrazvuková čistička Sonorex Super RK 31 od firmy Bandelin Electronic. Při přípravě termochromních směsí bylo používáno digitální hřídelové míchadlo Overhead Stirrer DLS od společnosti VELP Scientifica. V jeho sklíčidle bylo upnuto skleněné vrtulové míchadlo. Přístroj umožňuje plynulé nastavení od 50 do 2000 rpm. Řídící kontrolní systém přístroje zaručuje konstantní rychlost otáčení při změně viskozity média.

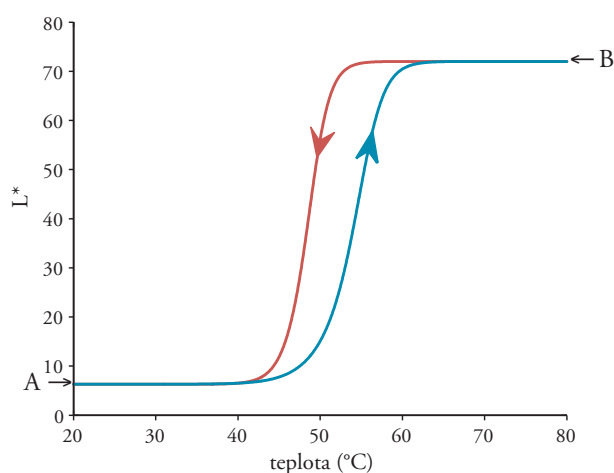
Pro měření teplotních závislostí fluorescence termochromních systémů byl použit oběhový termostat s chlazením. Pro přípravu termochromních systémů bylo používáno magnetické míchadlo s ohřevem C-MAG HS 7 od firmy IKA, které umožňuje nastavení otáček v rozsahu 0–1500 rpm a teploty v rozsahu 0–500 °C. K tomuto míchadlu lze připojit kontaktní teploměr ETS-D5 od stejného výrobce, na kterém lze pomocí tlačítek nastavit požadovanou teplotu vzorku s krokem 0,1 °C a následně na displeji kontrolovat skutečnou aktuální teplotu vzorku. Tento kontaktní teploměr využívá platinové teplotní čidlo a jeho přesnost je  $\pm 0,2$  °C. Jeho využitím je tedy zpřesňováno pouze přibližné nastavení teploty otočným ovladačem na těle míchadla.

### 3.3 Experimentální postupy

#### Postup měření optických vlastností

Byly sledovány optické vlastnosti roztoků jednotlivých složek v organických rozpouštědlech a následně v rozpouštědle použitém v termochromních systémech – oktadekanolu. Měření absorpčních vlastností roztoků bylo provedeno na přístroji Specord 210 v 1cm křemenných kyvetách. Spetkrální šířka štěrbin byla nastavena vždy 1 nm, krok 1 nm a rychlost snímání  $10 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Fluorescence roztoků byla měřena s nastavením štěrbin na excitační i emisní cestě na 4 nm, rychlost snímání byla  $50 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  a měření bylo vždy průměrováno z 20 naměřených hodnot. Pro měření roztoků bylo používáno napětí na fotonásobiči 405 V.

Měření látek v oktadekanolu bylo prováděno pro dvě teploty. Obrázek 3.10 ilustruje typickou hysterezní smyčku terciární termochromní směsi OD + BPA + CVL při měření závislosti měrné svělosti (ang. lightness)  $L^*$  barvového prostoru  $L^*a^*b^*$  na teplotě vzorku. Termochromní vzorek se zvyšující se teplotou ztrácí svou barevnost. Průběh této závislosti je ovlivňován složením směsi. Bod A na obrázku 3.10 označuje výchozí hodnotu  $L^*$  a bod B hodnotu výslednou, po roztavení směsi [8]. Teploty pro měření v oktadekanolu byly zvoleny s ohledem na tuto závislost (teplota tání oktadekanolu 57–60 °C). Používané teploty byly 20 a 80 °C pro dostatečné rezervy na obou stranách intervalu rozpouštění směsi.



Obrázek 3.10 Závislost světlosti  $L^*$  na teplotě [8]

V oktadekanolu byla absorpční spektra CVL a BPA měřena v tenké vrstvě mezi dvěma křemennými sklíčky na přístroji Lambda 950. Měření bylo provedeno při dvou teplotách, 20 °C a 80 °C. Fluorescenční spektra termochromních systémů CVL a BPA v oktadekanolu byla měřena v 0,1cm křemenných kyvetách na přístroji Aminco Bowman Series 2. Nastavení bylo shodné s nastavením použitým při měření roztoků, pouze hodnota napětí na fotonásobiči byla snížena na 320 V z důvodu saturace při měření binární směsi OD a CVL při napětí 405 V. Pokud není uvedeno jinak, bylo pro měření látek a směsí v oktadekanolu používáno napětí fotonásobiče 320 V.

### **Příprava roztoků CVL a BPA**

Na úvod byly provedeny zkoušky rozpustnosti obou látek v různých rozpouštědlech. Byl použit benzen, toluen, aceton, acetonitril, cyklohexan, n-hexan, n-heptan a n-butylalkohol. Kromě benzenu a toluenu však zmíněná rozpouštědla nesplnila podmínku dobré rozpustnosti obou látek a současně zachování fluorescence CVL po rozpuštění. Například aceton obě látky dobře rozpouštěl, ale kvantový výtěžek fluorescence CVL byl velmi nízký. V benzenu a toluenu byly připraveny zásobní roztoky s koncentrací  $7,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  CVL a BPA, ze kterých byly připraveny roztoky o koncentracích uvedených v tabulce 3.1.

*Tabulka 3.1 Molární koncentrace CVL v benzenu a toluenu a molární koncentrace BPA v benzenu*

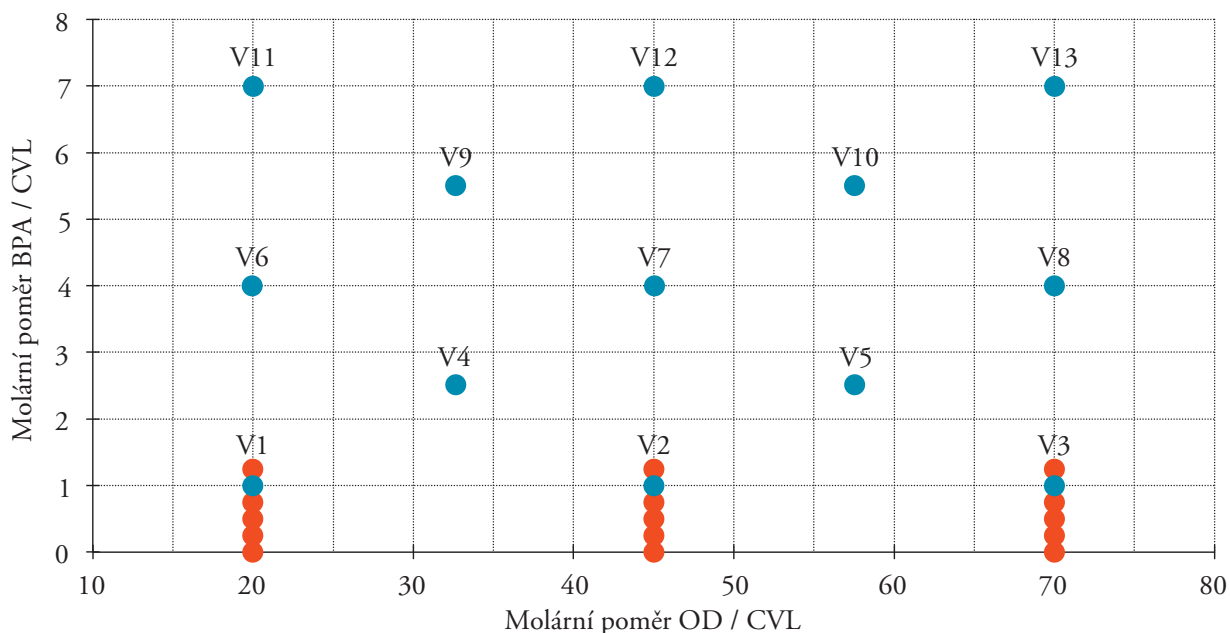
Koncentrace CVL v benzenu ( $\cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ )	0,5	1	2	3	4	6	7
Koncentrace CVL v toluenu ( $\cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ )	0,5	1	2	3	4	6	7
Koncentrace BPA v benzenu ( $\cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ )	0,5	1	2	4	6	–	

Chování CVL v benzenu a toluenu bylo vyhodnoceno jako podobné (viz kapitola 4.1). Proto pro další zkoumání fluorescenčního chování byly připraveny koncentrovanější roztoky CVL, již pouze v benzenu. Protože se maximum absorbance při  $\lambda = 354 \text{ nm}$  pro nejvyšší koncentraci  $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  CVL v benzenu blížilo hodnotě 2 (viz obrázek 4.1) a měření koncentrovanějších vzorků bylo saturované, byla pro tyto vzorky měřena pouze fluorescence. Další připravené vzorky CVL v benzenu pokrývaly koncentrace od  $8 \cdot 10^{-4}$  do  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

### **Formulace termochromních molekulárních komplexů**

Použité formulace termochromních molekulárních komplexů vycházely z dříve publikovaného experimentálního plánu J. Lutherna a A. Peredese [5], resp. Panáka [8]. Molární poměry všech tří složek termochromních systémů jsou odvozeny z provedených měření reflexních spekter. Plán je zobrazen modrými body na obrázku 3.11. Složení vzorků v tomto plánu bylo definováno molárními poměry jednotlivých látek, CVL, BPA a OD. Molekulové hmotnosti látek jsou uvedeny v kapitole 3.1. Molární poměry termochromních systémů jsou vztaženy k CVL – zastoupení CVL ve směsi je vždy 1 a mění se molární poměry OD a BPA vzhledem k němu. Podle experimentálního plánu na obrázku 3.11 bylo připraveno 13 základních vzorků termochromních molekulárních komplexů. Přesný postup přípravy vzorků bude popsán dále.

Měření fluorescenčních spekter si vyžádalo plán z obrázku 3.11 rozšířit o novou sadu vzorků, protože fluorescence CVL byla již nízkým přídavkem BPA výrazně snižována. Byly navrženy a připraveny formulace zobrazené červenými body na obrázku 3.11. Molární poměry BPA ku CVL v těchto směsích jsou 0; 0,25; 0,5; 0,75 a 1,25 ku 1. Byly připraveny pro 3 různé molární poměry OD : CVL (20 : 1, 45 : 1 a 70 : 1) pro sledování vlivu rozpouštědla na měřené vlastnosti termochromních systémů.



Obrázek 3.11 Experimentální plán složení termochromních směsí

### Příprava termochromních směsí

Jednotlivé formulace termochromních směsí z obrázku 3.11 byly připravovány shodným pracovním postupem. Ten spočíval v postupném navážení CVL, BPA a OD v uvedeném pořadí do kádinky o objemu 50 ml. Do ní bylo poté vloženo cylindrické magnetické míchadlo z polytetrafluorethylenu (PTFE) a baňka byla téměř po hrdlo ponořena do olejové lázně temperované magnetickým míchadlem na 140 °C. Současně bylo nastaveno mírné míchání směsi rychlostí 100 rpm.

Směs byla ponechána na míchadle po dobu 10 minut pro roztátí a homogenizaci. Během tohoto intervalu byly všechny vzorky rozpuštěny. Směs byla ochlazená pomalým nalitím do 300 ml destilované vody laboratorní teploty míchané hřídelovým míchadlem na nejvyšší otáčky. Získaná suspenze byla zfiltrována na porcelánové Büchnerově nálevce s filtračním papírem. Připravený vzorek schnul 24 hodin na vzduchu v laboratoři.

### Příprava termochromních vzorků pro měření

Pro měření fluorescence na stejném vzorku při teplotě 20 a 80 °C bylo třeba najít vhodnou formu úpravy vzorků. Při 20 °C je termochromní směs tuhá, při 80 °C je viskózní kapalinou. Vzorek je

ve spektrofleurimetru měřen ve vertikální poloze. Vyzkoušeny byly 3 možnosti úpravy vzorků. První bylo využití filtračního papíru, do kterého byl termochromní vzorek penetrován na plotýnce vyhřáté na 140 °C. Po prvotních pokusech byl tento způsob zamítnutý z důvodu rozdílných kvantových výtěžků naměřených u shodných vzorků změřených na různých místech. Vzniklá vrstva byla nehomogenní.

Druhou variantou bylo využití obdélníkové hliníkové misky hluboké 0,2 mm do které byl vzorek vložen, roztaven na 140 °C a přikryt krycím mikrosklíčkem, které určilo tloušťku vrstvy. Při měření za teploty 80 °C však vzorek vytékal i po důkladném oblepením lepicí páskou.

Třetí, nakonec zvolenou a používanou metodou, bylo využití 0,1 cm tenké křemenné kyvety. V této kyvetě bylo možné provádět měření při 20 i 80 °C beze změn geometrických vlastností vzorku. Drobným nedostatkem tohoto postupu přípravy vzorků byla jejich následná temperace při měření ve spektrofleurimetru. Temperována byla totiž pouze zadní stěna vzorkového prostoru, do kterého byla kyveta umísťována.

Do tenké kyvety byl vzorek vtlačěn pomocí plochého listu kopistu. Kyveta byla poté postavena na plotýnku magnetického míchadla temperovanou na 140 °C a přikryta malou kádinkou postavenou na hrdlo pro homogennější ohřev celé kyvety. Po roztavení směsi byla před měřením za nízké teploty kyveta se vzorkem postavena na dno digestoře a ponechána 3 minuty chladnout na vzduchu. Před měřením při vyšší teplotě nebylo předchozí chladnutí žádoucí, proto byla kyveta po roztavení ihned vložena do vzorkového prostoru spektrofleurimetru.

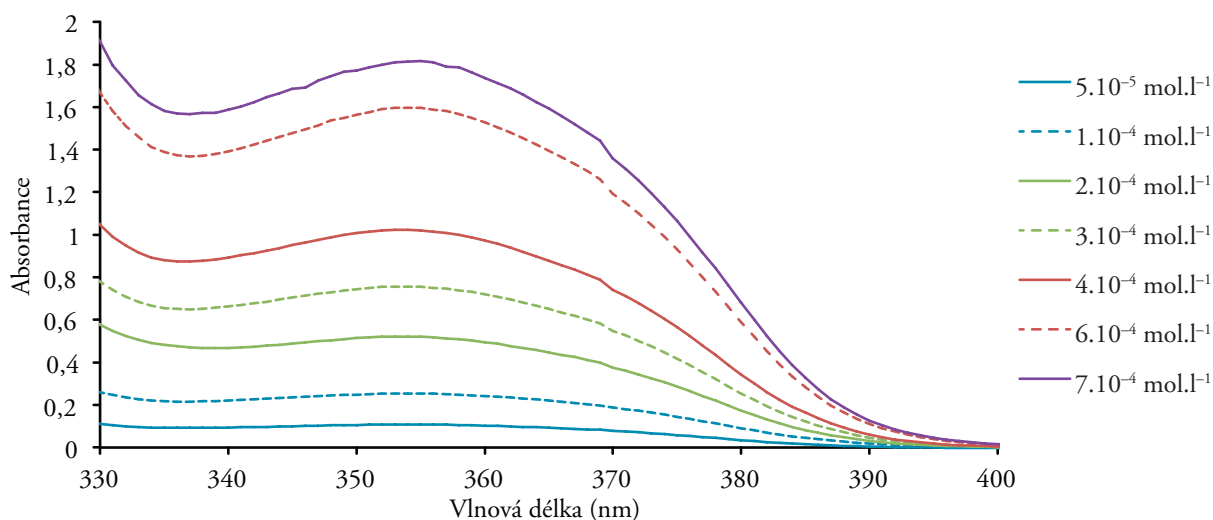
Pro měření teplotní závislosti absorbance termochromních směsí byly vzorky připraveny mezi dvě křemenná sklíčka z důvodu saturace měření při použití 0,1cm kyvety. Sklíčka byla předeřhřata na plotně na 140 °C, na jedno z nich bylo nanášeno malé množství vzorku a po přikrytí druhým sklíčkem byla přebytečná část vzorku vytlačena a vytvořila se homogenní tenká vrstva. Limitací této přípravy vzorků je nemožnost určit vzniklou tloušťku vrstvy. Naměřená absorpční spektra touto metodou tedy nemají kvantitativní vypovídající hodnotu.

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Měření látek v roztocích

#### Absorpce roztoků CVL v benzenu

Na úvod byla provedena charakterizace absorpčních a fluorescenčních vlastností látek v roztocích. Byly připraveny koncentrační řady roztoků CVL v benzenu a toluenu podle tabulky 3.1. V benzenu byly navíc připraveny i více koncentrované roztoky podle tabulky 3.2, pro které však byla (z důvodu saturace absorpčního měření) měřena pouze excitační a emisní spektra fluorescence. Vzorky byly měřeny postupně v křemenné kyvetě s optickou délkou 1 cm, referencí bylo čisté rozpouštědlo. Výsledky měření absorpčních koncentračních řad CVL v benzenu jsou graficky znázorněny na obrázku 4.1.

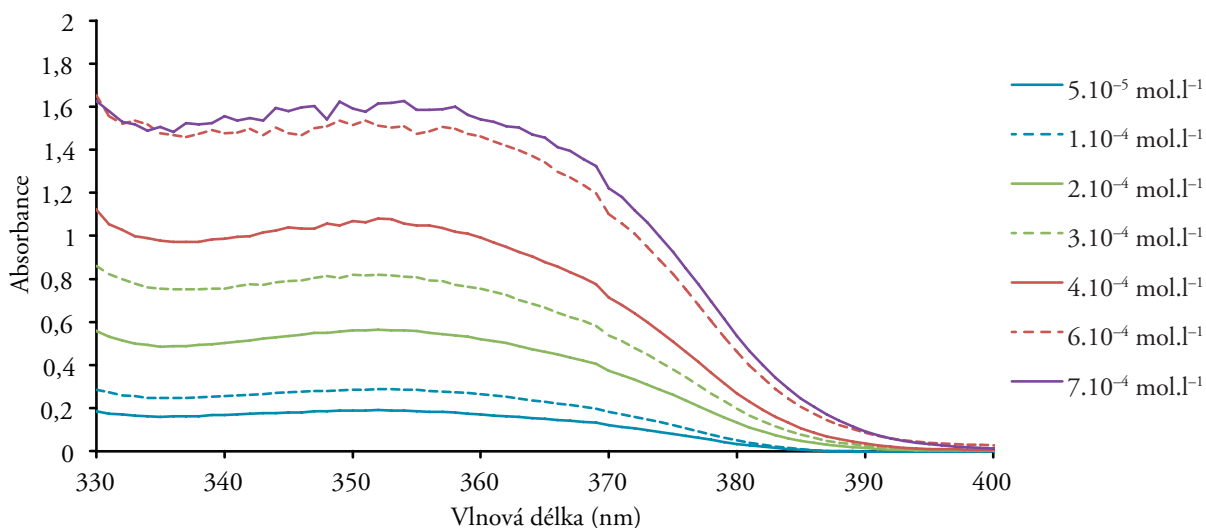


Obrázek 4.1 Absorpční spektra roztoků CVL v benzenu

#### Absorpce roztoků CVL v toluenu

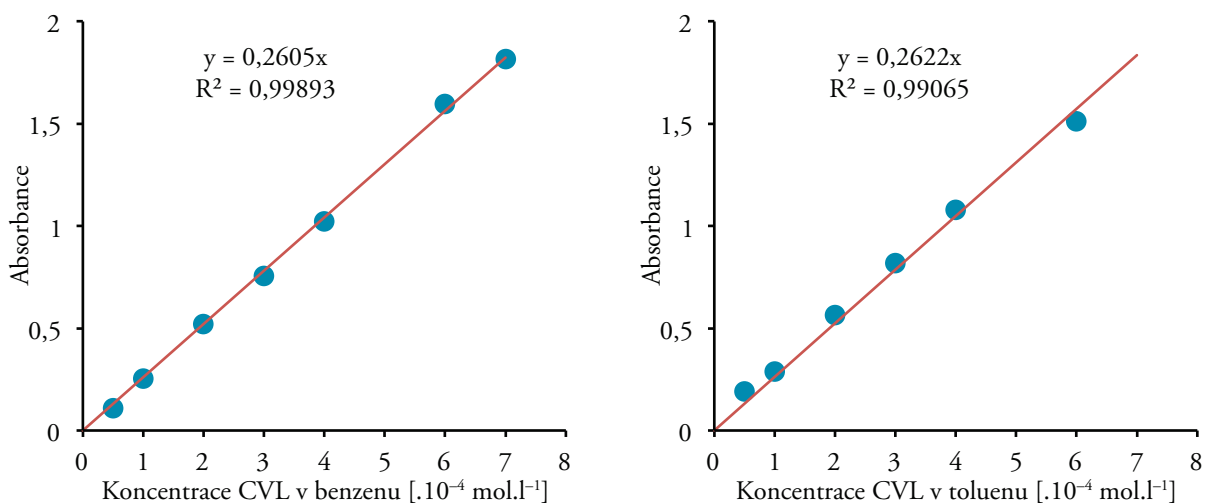
Pro další sledování a ověření absorpčního chování CVL bylo měření opakováno s roztoky CVL v toluenu, připravenými podle tabulky 3.1. Naměřená data jsou zobrazena na obrázku 4.2. U nejvyšších koncentrací CVL v toluenu je patrná saturace měření.





Obrázek 4.2 Absorbční spektra roztoků CVL v toluenu

Na obrázku 4.3 jsou znázorněny závislosti absorpčních koeficientů při uvedených vlnových délkách na koncentraci roztoků CVL v benzenu a toluenu. Zjištěný molární absorpční koeficient CVL v benzenu je  $\epsilon_{354} = 2\,605 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , v toluenu  $\epsilon_{352} = 2\,622 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Poloha absorpčního maxima spektra CVL v benzenu a toluenu liší o 2 nm.

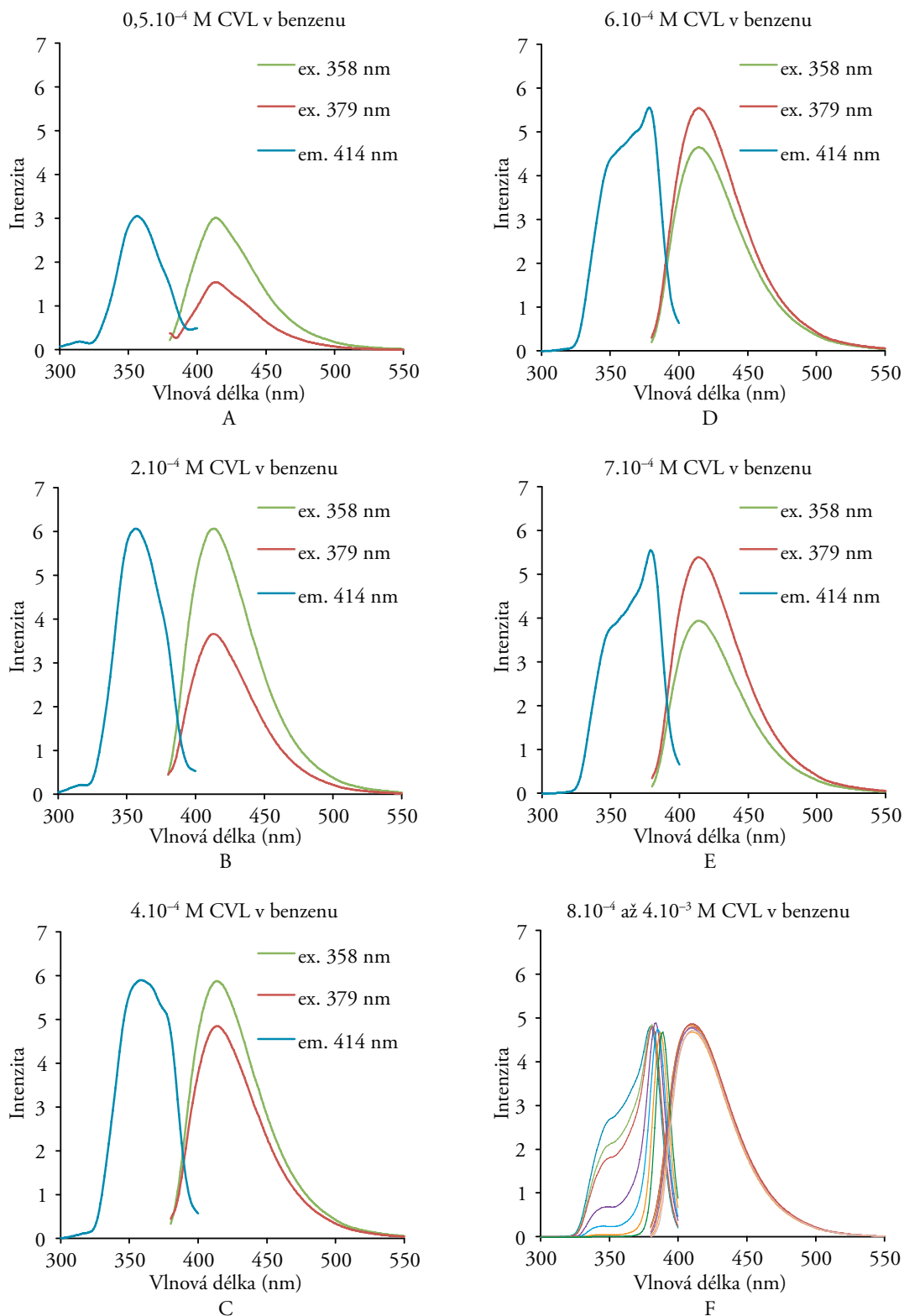


Obrázek 4.3 Závislosti absorpce roztoků CVL v benzenu při 354 nm (vlevo) a toluenu při 352 nm (vpravo) na koncentraci v roztoku

### Fluorescence roztoků CVL v benzenu

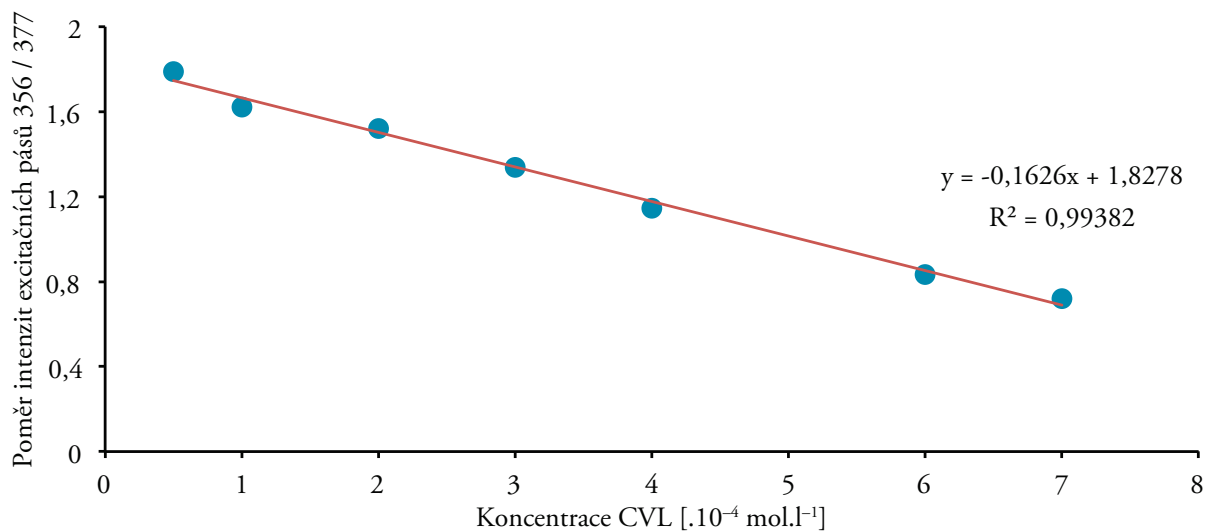
Na spektrofluorimetru Aminco Bowman byly v křemenných kyvetách ( $d = 1 \text{ cm}$ ) změřeny excitační a emisní spektra roztoků CVL v benzenu, výsledky jsou zobrazeny na obrázku 4.4. Byla zjištěna výrazná změna poměru maxim excitačních pásů se zvyšující se koncentrací CVL. Vlnová délka emise však zůstává nezměněna a mění se pouze její intenzita v závislosti na intenzitě příslušného excitačního pásu. Při koncentraci  $4\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  excitační pás vlnové délky 358 nm zcela mizí. Intenzita druhého excitačního pásu (379 nm) se nepatrně snižuje a mírně se posouvá

k vyšším vlnovým délkám (až do 388 nm). Vlnová délka maxima fluorescence se však dále nemění. Porovnáním absorpčních spekter na obrázcích 4.1 a 4.2 je patrné, že s rostoucí koncentrací spektra není pozorovatelný ani náznak vzniku dalšího pásu, který by odpovídal vzniku dimeru ani jiných komplexů. Z toho lze usuzovat, že v základním stavu dimer molekuly CVL neexistuje.



Obrázek 4.4 Fluorescenční a excitační spektra fluorescence roztoků CVL v benzenu (od A do F stoupá molární koncentrace CVL)

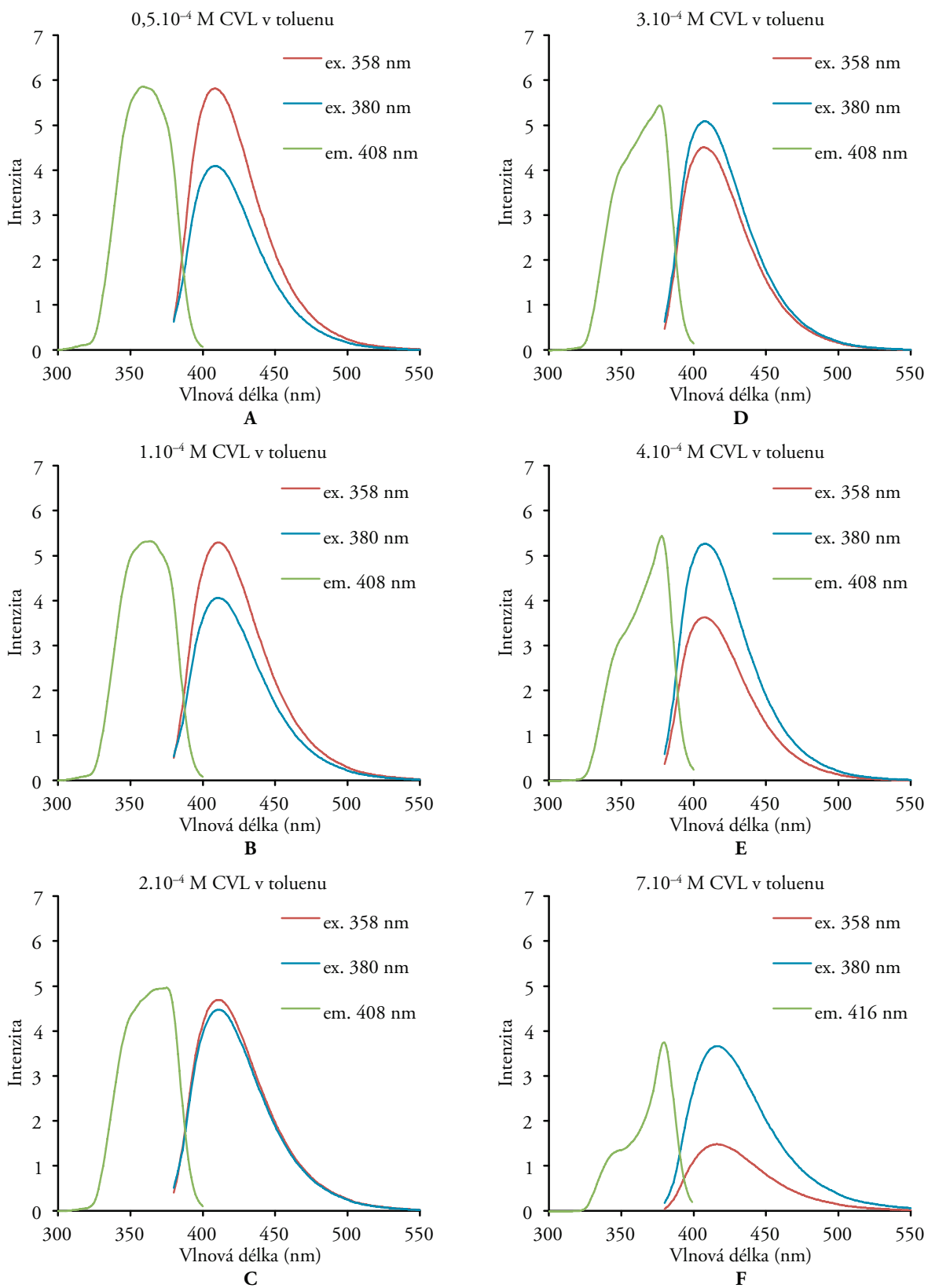
Při předpokladu lineární závislosti poměru intenzit excitačních pásů na koncentraci roztoku CVL v benzenu lze usuzovat, že při koncentraci  $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  se excitační pás 356 nm zcela vytratí ve prospěch pásu 377 nm. To dokazuje obrázek 4.5. Pro měření excitačních spekter byla zvolena emisní vlnová délka 414 nm.



Obrázek 4.5 Závislost poměru intenzit excitačních pásů 356/377 nm roztoků CVL v benzenu na koncentraci

### Fluorescence roztoků CVL v toluenu

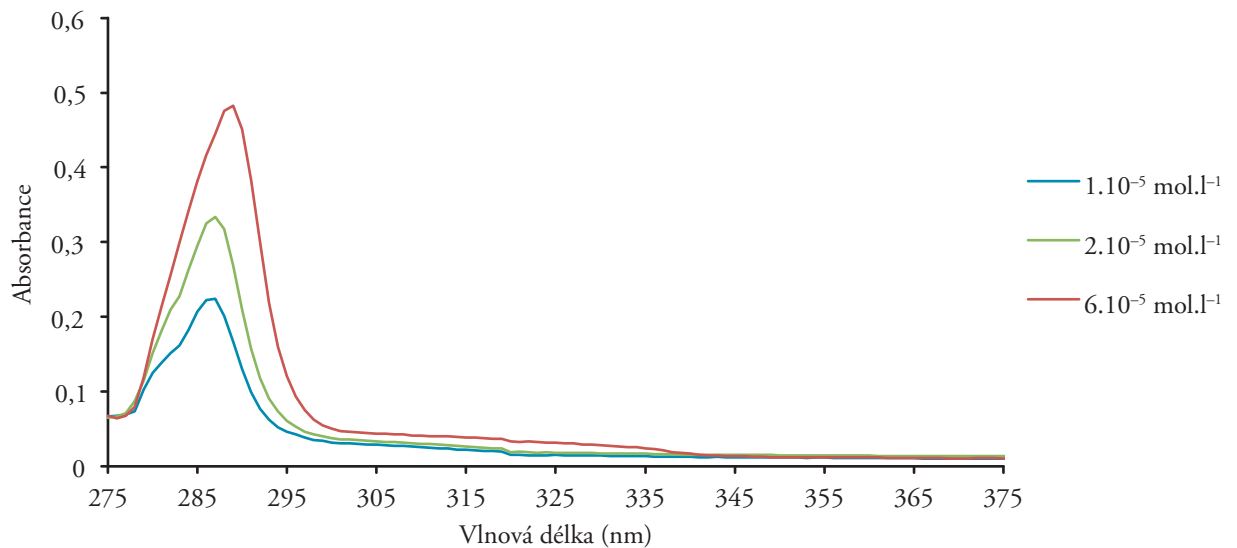
Excitační a emisní fluorescenční spektra koncentrační řady roztoků CVL byla změřena i v toluenu. Výsledky jsou zobrazeny na obrázku 4.6. Lze pozorovat podobné chování CVL jako v benzenu.



Obrázek 4.6 Fluorescenční a excitační spektra fluorescence roztoků CVL v toluenu (od A do F stoupá molární koncentrace CVL)

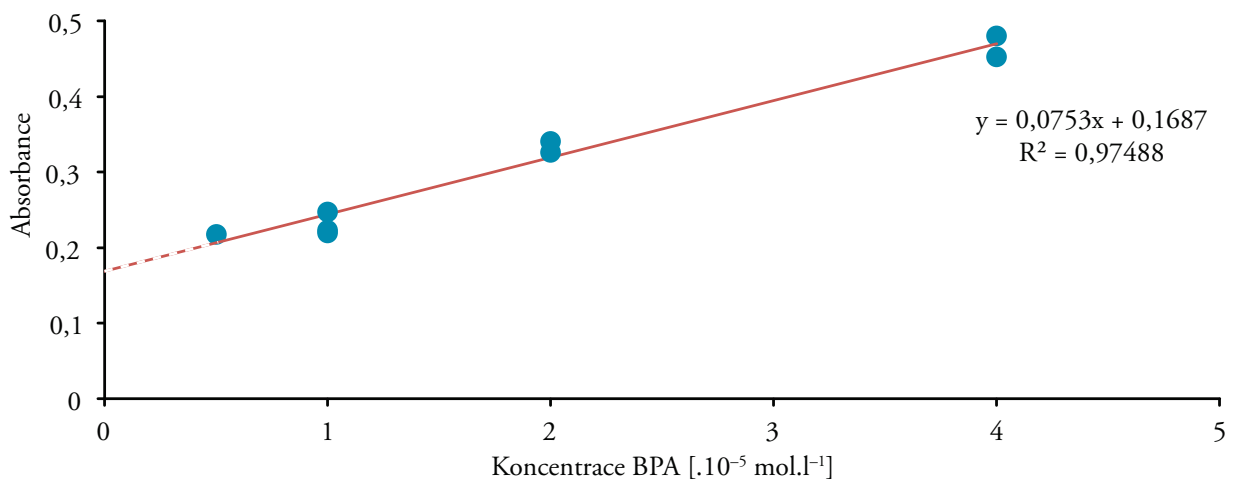
## Absorpce roztoků BPA v benzenu

Vzorky připravené podle tabulky 3.1 byly změřeny v 1 cm křemenné kyvetě ve spektrofotometru Specord 210. Na obrázku 4.7 jsou pro ilustraci zobrazeny absorpční spektra tří koncentrací BPA v benzenu.



Obrázek 4.7 Absorpční spektra vybraných roztoků BPA v benzenu

Závislost maximálních hodnot absorbancí na koncentraci roztoku BPA v benzenu je graficky zobrazena na obrázku 4.8.

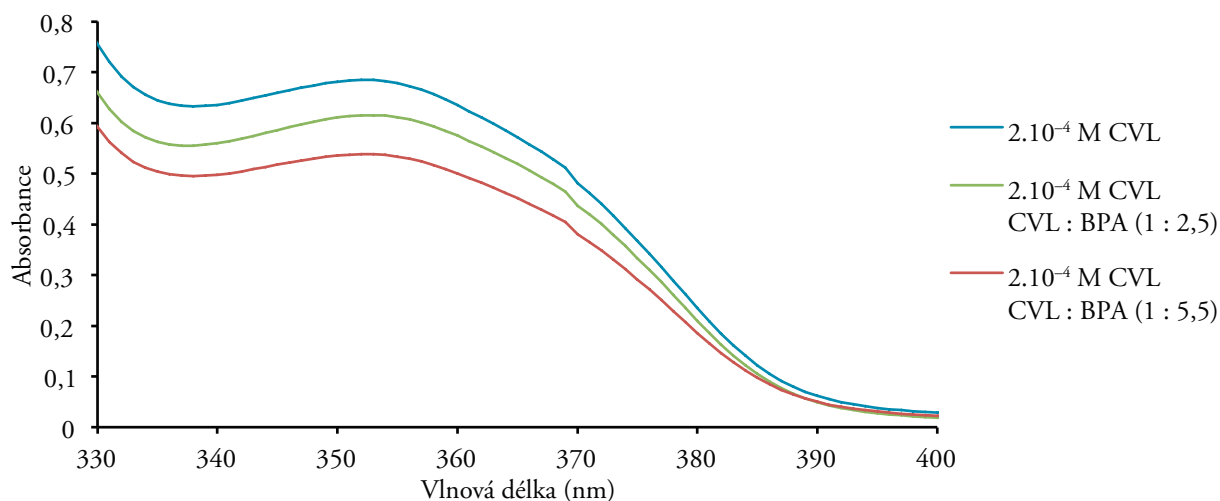


Obrázek 4.8 Závislost absorpce při vlnové délce 287 nm na koncentraci BPA v benzenu

Z obrázku 4.8 vyplývá, že BPA se v benzenu zcela nerozpouští. Směrnice přímky získaná proložením bodů neprotíná vertikální osu absorbance v bodě 0, ale na hodnotě 0,1687. Molární absorpční koeficient BPA v benzenu při vlnové délce 287 nm je  $\epsilon_{287} = 7\,526 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

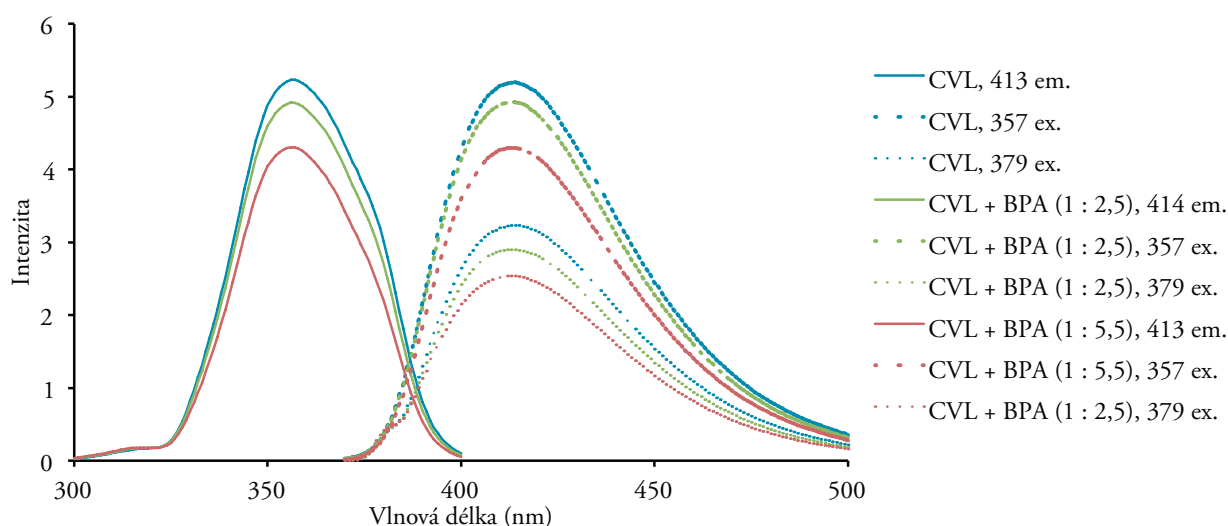
## Absorpce roztoků CVL a BPA v benzenu

Složení roztoků bylo navrženo s ohledem na získané výsledky při měření CVL v benzenu. Maximální intenzita fluorescence byla zjištěna pro roztok koncentrace  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Proto byly připraveny roztoky této koncentrace CVL s přídavkem BPA v molárním poměru po vzoru formulací termochromních směsí. Obrázek 4.9 ilustruje závislost absorpce na vlnové délce při přídavku BPA.



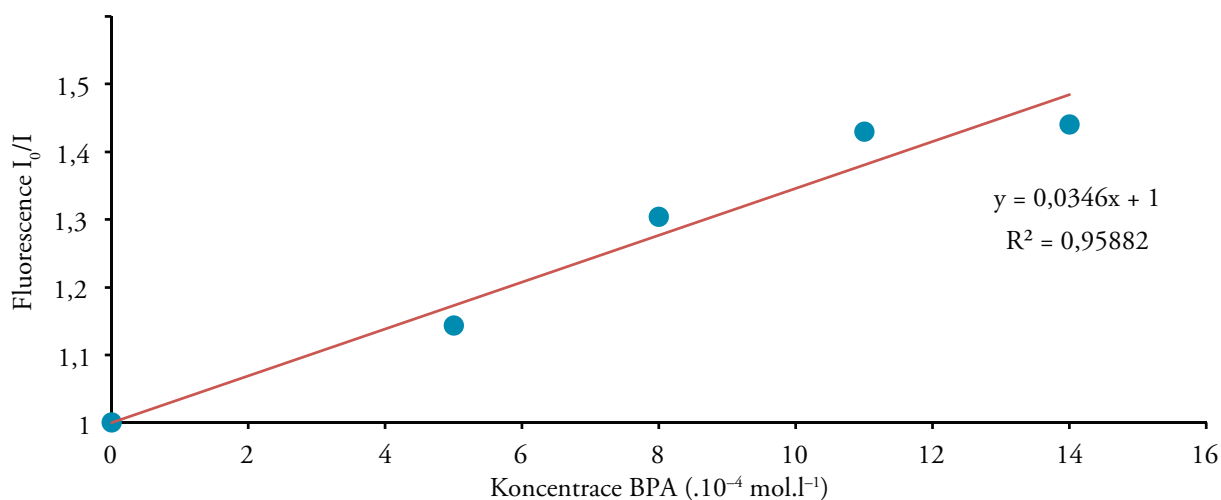
Obrázek 4.9 Absorpční spektra roztoků  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  CVL v benzenu s přídavkem BPA

Bisfenol A v oblasti 352–354 nm neabsorbuje (viz obrázek 4.7). Při těchto vlnových délkách lze sledovat mírný pokles absorpce se vzrůstajícím podílem BPA ve směsi, který lze pravděpodobně přisoudit zředění roztoku CVL přídavkem malého množství roztoku BPA v benzenu. Intenzita fluorescence systému s přídavkem BPA klesá, jak dokazuje obrázek 4.10.



Obrázek 4.10 Excitační a emisní spektra  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  roztoků CVL s různým přídavkem BPA

Ze závislosti poměrů intenzit fluorescence čistého roztoku CVL s koncentrací  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  ku intenzitám fluorescence stejných roztoků s přídavkem BPA je zřejmé, že intenzita fluorescence s obsahem BPA klesá.

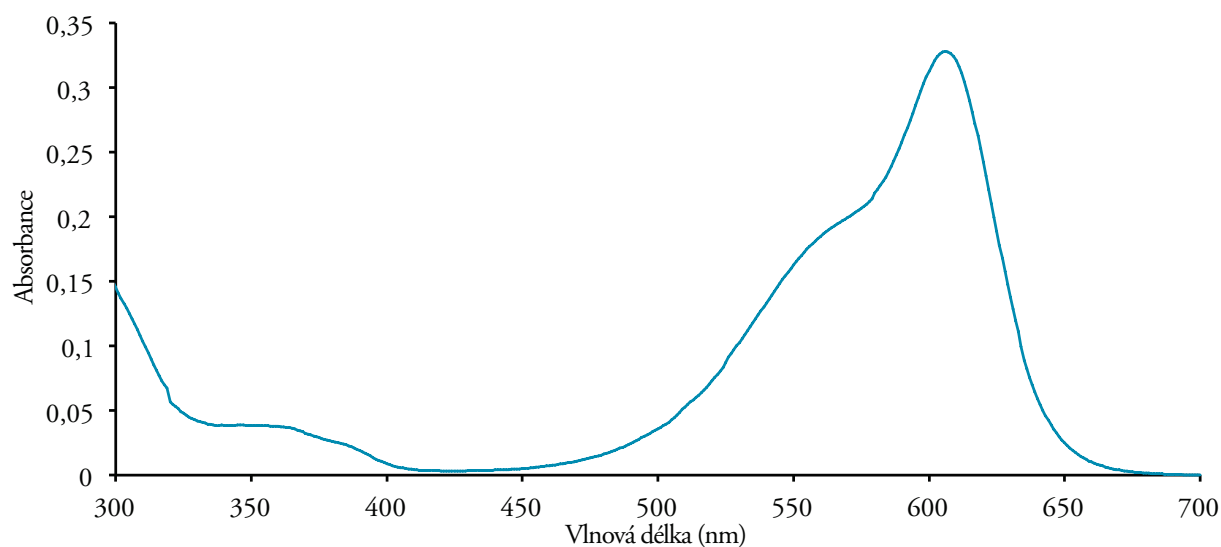


Obrázek 4.11 Poměr intenzit fluorescence čistého roztoku  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  CVL a roztoků s přidavkem BPA v závislosti na koncentraci BPA ( $I_0$  = intenzita maxima emise čistého roztoku CVL,  $I$  = intenzita maxima roztoku s obsahem BPA),  $\lambda_{\text{excitační}} = 357 \text{ nm}$

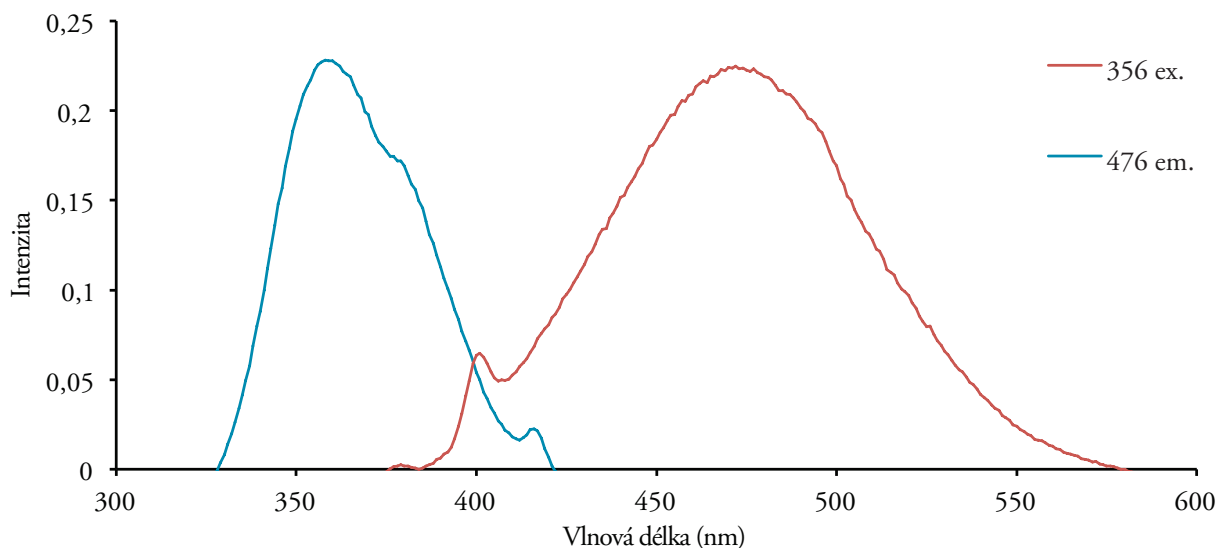
### Lakton krystalové violeti v roztoku acetonitrilu s kyselinou octovou

Pro přiblížení termochromním systémům, jejichž měření následovalo po měření v roztocích, byly provedeny pokusy o přípravu zbarveného komplexu i v roztoku. Lakton krystalové violeti s bisfenolem A však netvoří v nepolárním prostředí benzenu barevný komplex ani při vysokém molárním poměru BPA : CVL. V nepolárním prostředí CVL v benzenu barevná forma nevzniká ani při více než 75 objemových procentech kyseliny octové. Ta pouze výrazně snižuje kvantový výtěžek fluorescence roztoku. V benzenu nedochází k otevření laktonového kruhu molekuly.

Bylo zjištěno, že barevný komplex vzniká v roztoku CVL v acetonitrilu po přidání velkého množství kyseliny octové. Na obrázku 4.12 je znázorněn průběh absorpčního spektra  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  roztoku CVL v acetonitrilu a kyselině octové v objemovém poměru rozpouštěděl 1 : 5.



Obrázek 4.12 Absorpční spektrum  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  roztoku CVL v acetonitrilu a kyselině octové (1 : 5)



Obrázek 4.13 Excitační a emisní spektrum roztoku  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  CVL v acetonitrilu s kyselinou octovou (1 : 5), napětí fotonásobiče pro toto měření bylo z důvodu slabého signálu zvýšeno na 535 V

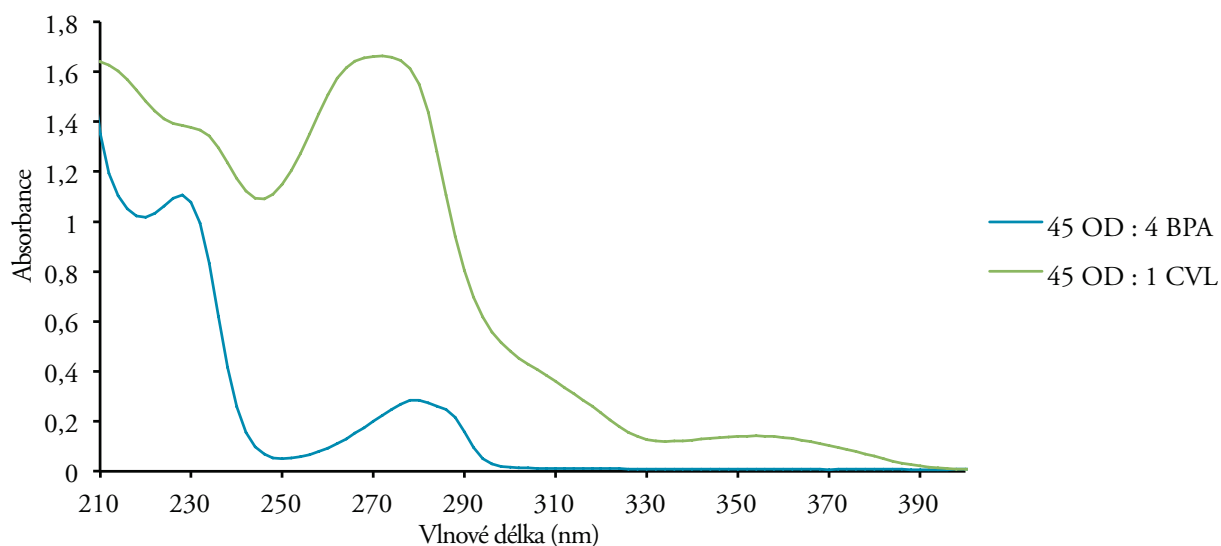
## 4.2 Měření optických vlastností látek v oktadekanolu

### Absorpční spektra BPA a CVL v oktadekanolu

Jak bylo popsáno dříve, měření absorpčních spekter látek v oktadekanolu bylo provedeno se vzorky umístěnými mezi dvěma křemennými sklíčky. Obecnou komplikací tohoto měření byla nemožnost určení přesné tloušťky tenké vrstvy, měření tak má pouze kvalitativní vypovídající hodnotu. Při měření za nízké teploty byl komplikací pro vyhodnocení i vysoký rozptyl záření tenkou vrstvou vzorku (vzorek byl na pohled nehomogenní a byla znatelná jeho krystalická forma).

Po zkušenostech z měření v roztocích byl oblastí zkoumání pás v okolí vlnové délky 354 nm, ačkoliv maxima absorpčních spekter leží u nižších vlnových délek, protože této pozici nejlépe odpovídají maxima excitačních spekter CVL v roztocích. Na obrázku 4.14 je dobře patrné, že v oblasti vlnových délek 270–290 nm se v OD překrývají absorpční pásy CVL i BPA. V oblasti 330–390 nm v oktadekanolu absorbuje pouze CVL. Tloušťky vrstev jsou však pro obě závislosti různé.

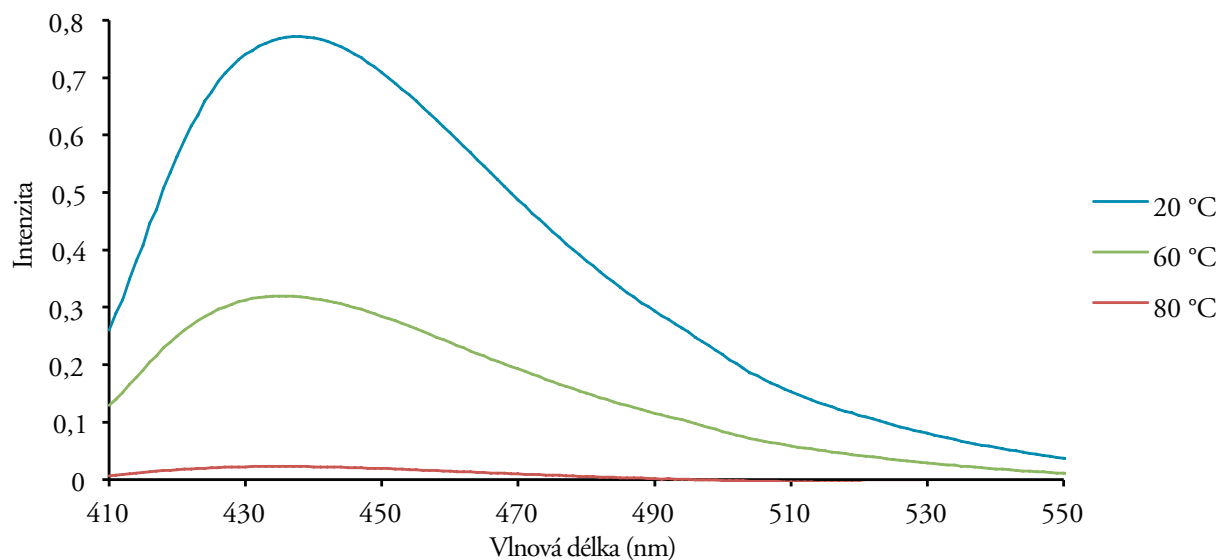




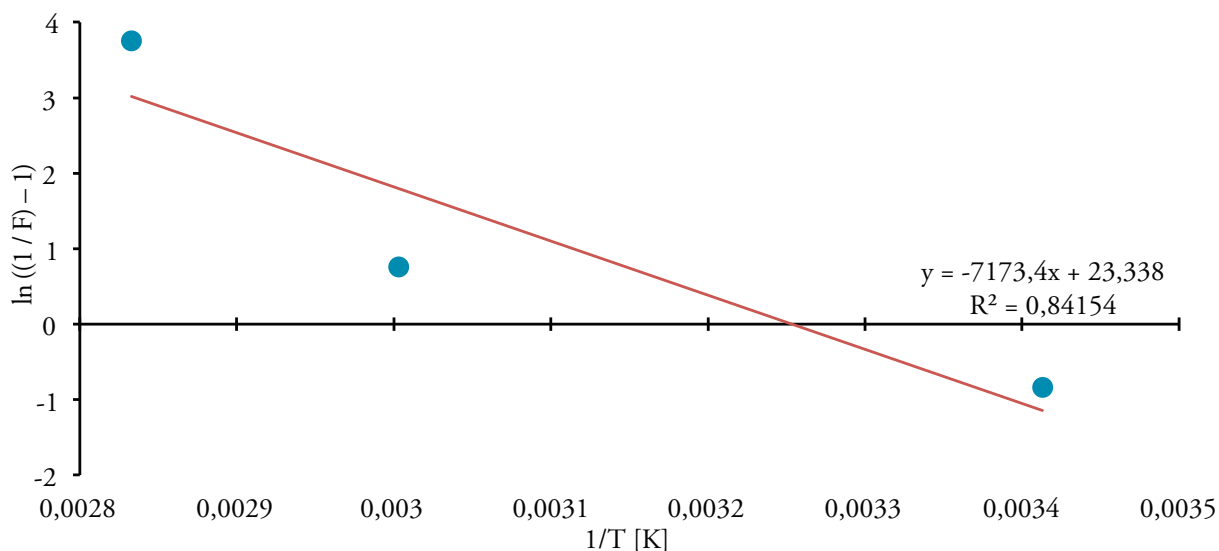
Obrázek 4.14 Absorpční spektra CVL a BPA v OD. Popisky v legendě označují molární poměr látek ve směsích

### Fluorescenční vlastnosti CVL v oktadekanolu

Charakteristické je teplotní zhášení fluorescence, tedy snižování kvantového výtěžku se zvyšující se teplotou. Na obrázku 4.15 je uvedena závislost intenzity fluorescence vzorku CVL v OD (molární poměr vzorku 45 OD : 1 CVL) na vlnové délce záření pro různé teploty vzorků. Jako excitační záření bylo vždy zvoleno to s nejvyšší intenzitou emise pro danou teplotu vzorku – pro 20 °C 397 nm, pro 60 °C 396 nm a pro 80 °C 394 nm. Závislost maxima intenzity na teplotě vzorku je lineární a je zobrazena na obrázku 4.16.



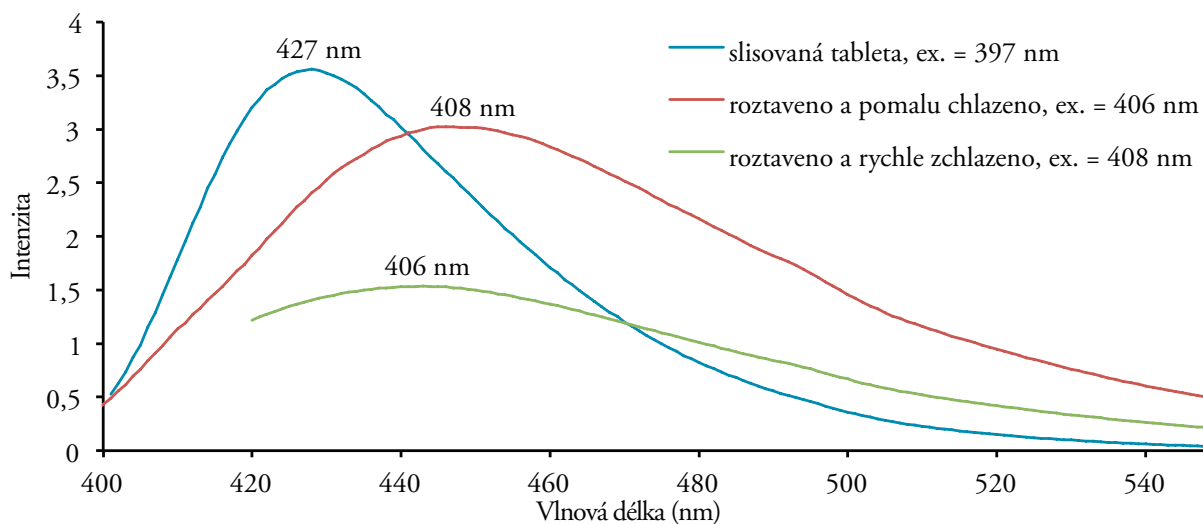
Obrázek 4.15 Závislost intenzity fluorescence na vlnové délce záření při různých teplotách vzorků



Obrázek 4.15 Závislost intenzity fluorescence vzorku s molárním poměrem látek 45 OD : 1 CVL na teplotě podle vztahu 2.5 z kapitoly 2.3

### Vliv způsobu přípravy vzorků

Byla zjištěna výrazná závislost intenzity fluorescence CVL na předchozím zpracování, jak dokládá obrázek 4.16. Práškový CVL byl slisován silou 80 kN do tvaru přibližně 1 mm silné tablety. Změřeny byly také dva vzorky připravené roztavením CVL v 0,2 mm hluboké hliníkové mističce. Jeden ze vzorků byl ponechán volně chladnout na vzduchu, zatímco druhý byl prudce zchlazen na 20 °C. Ačkoliv tyto dva vzorky na pohled vypadaly shodně, získaná emisní fluorescenční spektra se liší intenzitou i polohou maxima.

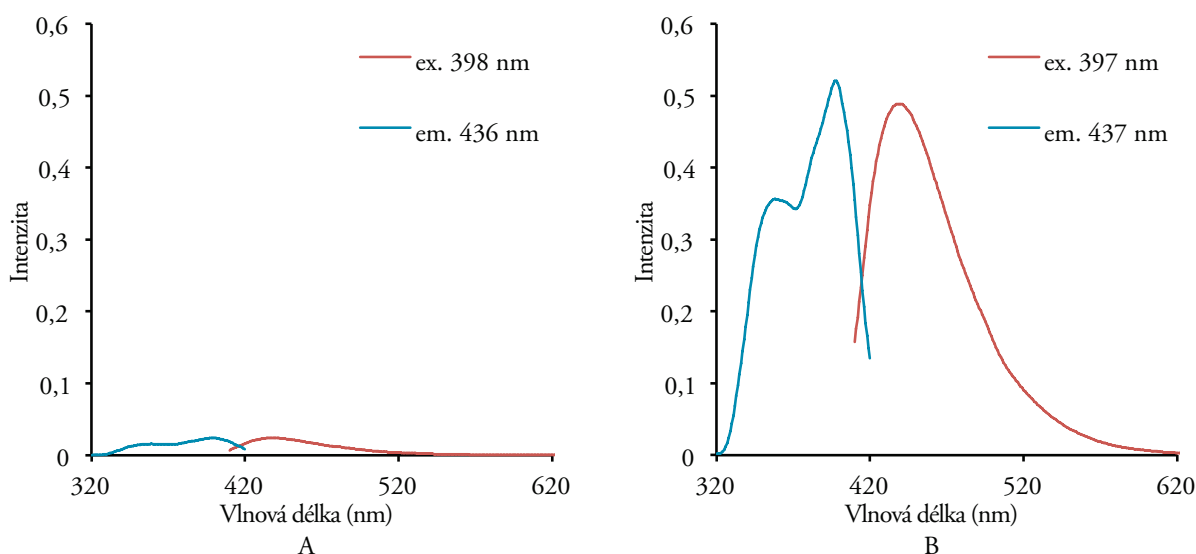


Obrázek 4.16 Závislost intenzity fluorescence CVL na vlnové délce různě připravených vzorků, při napětí fotonásobiče 405 V

Při lisování tablety docházelo k problému s lámavostí a drobením tablety, která proto byla obtížně měřitelná. Problém byl vyřešen umístěním velkého množství vzorku do 1mm kruhové

ocelové podložky. Vzorky, které byly připraveny roztavením CVL v misticce, při chladnutí vždy popraskaly. Vzniklá vrstva však byla soudržná.

Nižší intenzita fluorescence rychle zchlazeného vzorku byla pozorována i pro směsi CVL v OD. Na obrázku 4.17 jsou uvedeny dva příklady jednoho vzorku s molárním poměrem 20 OD : 1 CVL. Tento vzorek byl před prvním změřením po roztavení v kyvetě na 140 °C chlazen pomalu na dně digestoře (A). Před druhým měřením byl opět roztaven a poté prudce zchlazen v ledové lázni (B). Intenzita fluorescence je v druhém případě o více než 1 řád vyšší. Rozdíl intenzity fluorescence souvisí s krystalizací CVL za těchto různých podmínek. Jak ukazuje obrázek 4.17, intenzita emise prudce zchlazeného vzorku s pravděpodobně amorfni strukturou je výrazně vyšší.



Obrázek 4.17 Závislost intenzity fluorescence na vlnové délce rozdílně připravených vzorků 20 OD : 1 CVL. Vlevo pomalé zchlazení na dně digestoře ze 140 °C na 20 °C, vpravo zchlazení v ledové lázni (měření provedeno při nastavení stejného zesílení fotonásobičem)

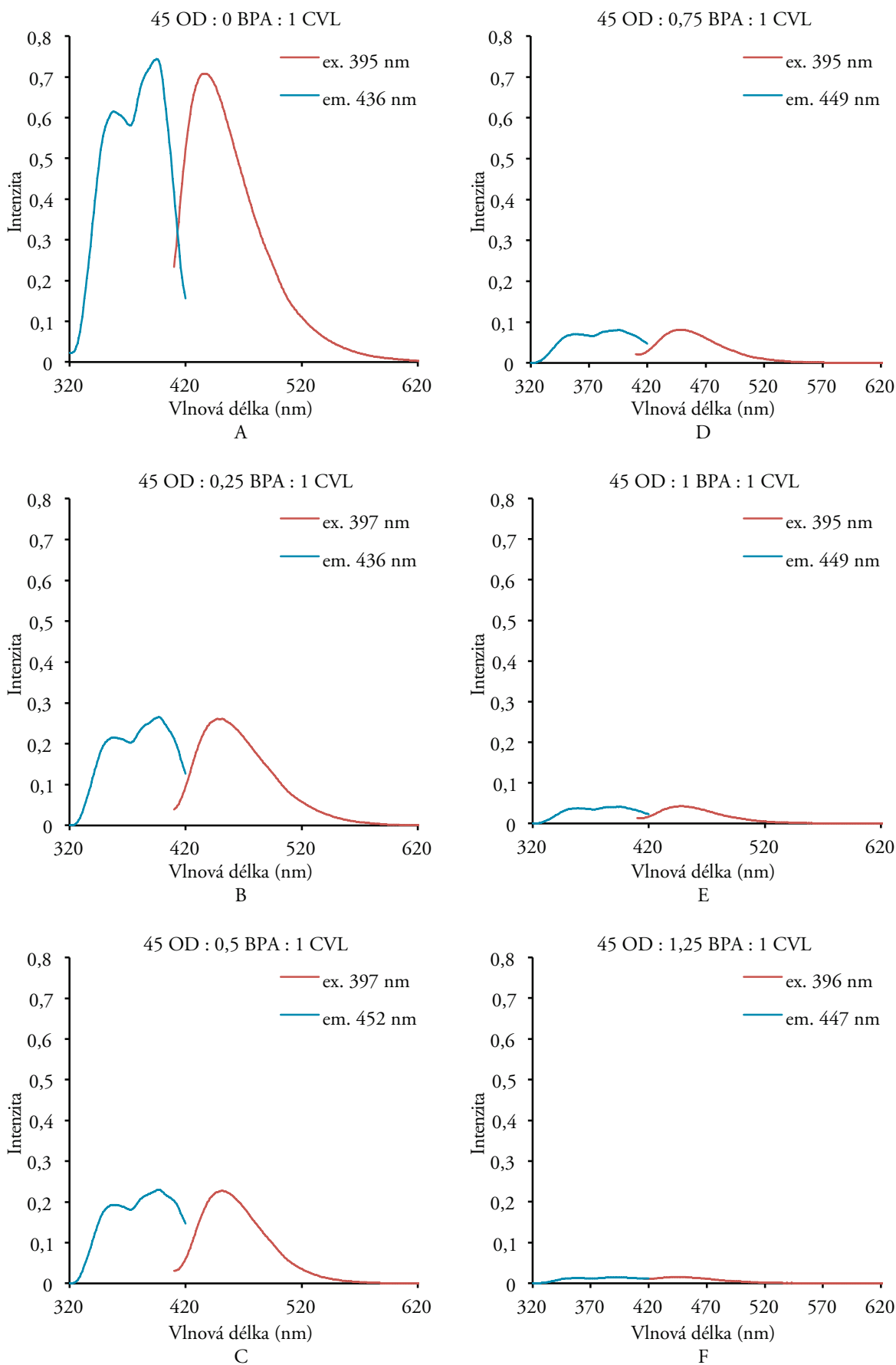
Ačkoliv bylo měření provedeno pouze pro čistý lakton krystalové violeti a jeho směsi s oktadekanolem, lze usuzovat, že teplotní závislost přípravy vzorků bude pravděpodobně výrazná i pro terciární systémy.

Za pozornost stojí opačná teplotní závislost samotného CVL a jeho směsi s oktadekanolem.

### Fluorescence termochromních směsí při 20 °C

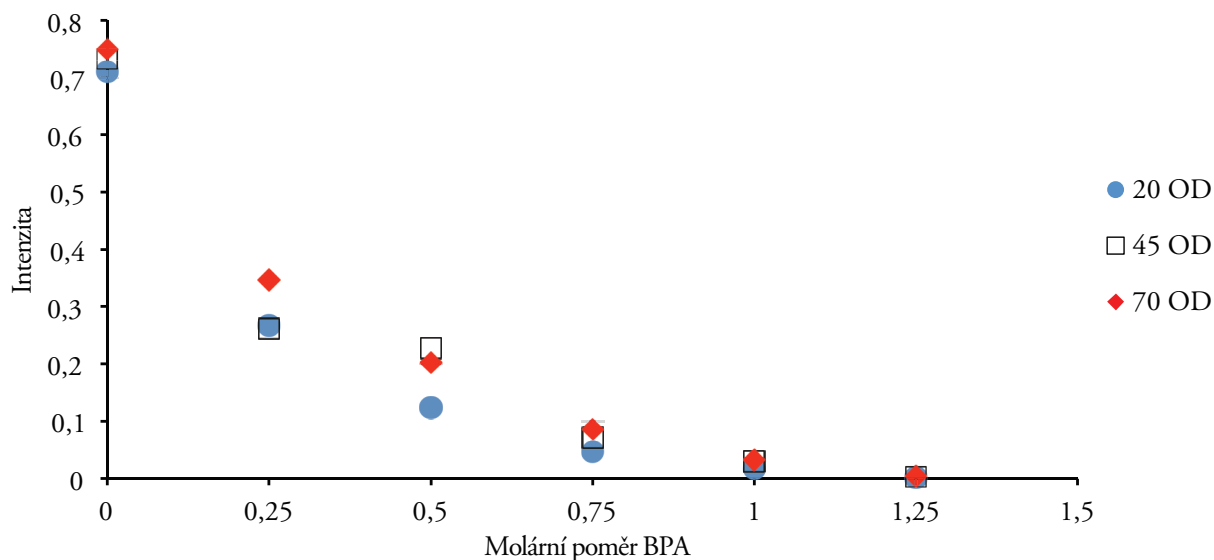
Jak bylo dokázáno, při měření fluorescenčních spekter termochromních systémů bylo nezbytné dodržovat shodné podmínky z důvodu vysoké citlivosti na přípravu vzorků. Stejně jako v roztocích, i v OD zvyšující podíl BPA snižuje kvantový výtěžek. V oktadekanolu dochází ke zbarvení směsi, které je úměrné přidanému množství BPA.

Obrázek 4.18 graficky znázorňuje naměřená emisní a excitační fluorescenční spektra 45 OD : 1 CVL s postupným přidáváním BPA (v molárním poměru 0–1,25 s krokem 0,25) při teplotě 20 °C, kde je snižování kvantového výtěžku dobře patrné.



Obrázek 4.18 Fluorescenční a excitační spektra termochromních směsí 45 OD : 1 CVL s přidavkem BPA (od A po F stoupá molární poměr BPA ve směsi od 0 do 1,25 s krokem 0,25) při teplotě 20 °C

Podobné měření bylo provedeno i pro směsi s rozdílným molárním poměrem oktadekanolu a CVL (20 a 75 OD : 1 CVL). Při vyšším molárním poměru OD (70 OD : 1 CVL), tedy vyšším zředění CVL, obzvlášť u nižších koncentracích BPA, je možné pozorovat mírný nárůst intenzity fluorescence. To dokazují obrázky 4.18 a 4.19.



Obrázek 4.19 Závislost maxima intenzity fluorescence na molárním poměru BPA v termochromních systémech při teplotě 20 °C

Tabulky 4.1 a 4.2 shrnují výsledky měření fluorescenčních spekter termochromních směsí při teplotě 20 °C. Tabulka 4.1 obsahuje data z měření excitačních spekter fluorescence. V tomto případě byl signál měřen při konstantní vlnové délce emise v závislosti na vlnové délce excitujícího záření.

Tabulka 4.1 Data získaná měřením excitačních spekter fluorescence vzorků X OD : Y BPA : 1 CVL, kde X = 20, 45 a 70 a Y = 0 až 1,25 s krokem 0,25. Teplota 20 °C.

Molární poměr BPA	20 OD			45 OD			70 OD		
	vlnová délka emisního maxima fluorescence (nm)	vlnová délka maxima excitačního pásu fluorescence (nm)	intenzita	vlnová délka emisního maxima fluorescence (nm)	vlnová délka maxima excitačního pásu fluorescence (nm)	intenzita	vlnová délka emisního maxima fluorescence (nm)	vlnová délka maxima excitačního pásu fluorescence (nm)	intenzita
0	437	393	0,70996	436	395	0,73315	438	393	0,74915
0,25	450	398	0,26794	436	397	0,26193	438	397	0,34622
0,5	450	397	0,12326	453	397	0,22693	451	397	0,20227
0,75	449	397	0,04669	449	395	0,07141	449	398	0,08545
1	449	397	0,01767	449	395	0,03046	449	397	0,03232
1,25	441	395	0,00150	447	396	0,00302	449	397	0,00363

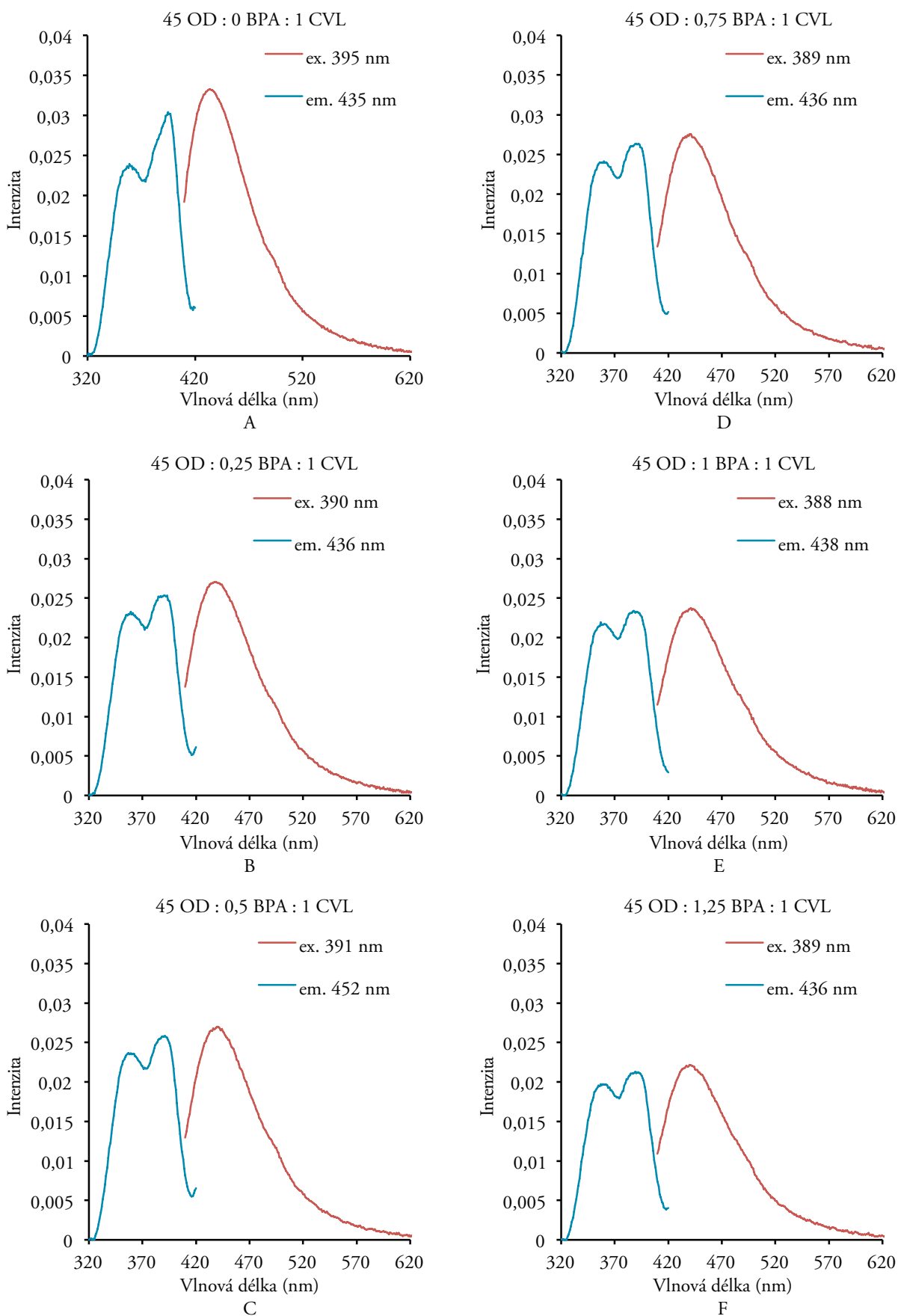
Tabulka 4.2 shrnuje data z měření emisních spekter fluorescence. Uvedeny jsou vlnové délky excitujícího záření, maxima emise při dané excitační vlnové délce a změřená intenzita při urychlujícím napětí fotonásobiče 320 V.

Tabulka 4.2 Data získaná měřením emisních spekter fluorescence vzorků X OD : Y BPA : 1 CVL, kde X = 20, 45 a 70 a Y = 0 až 1,25 s krokem 0,25. Teplota 20 °C

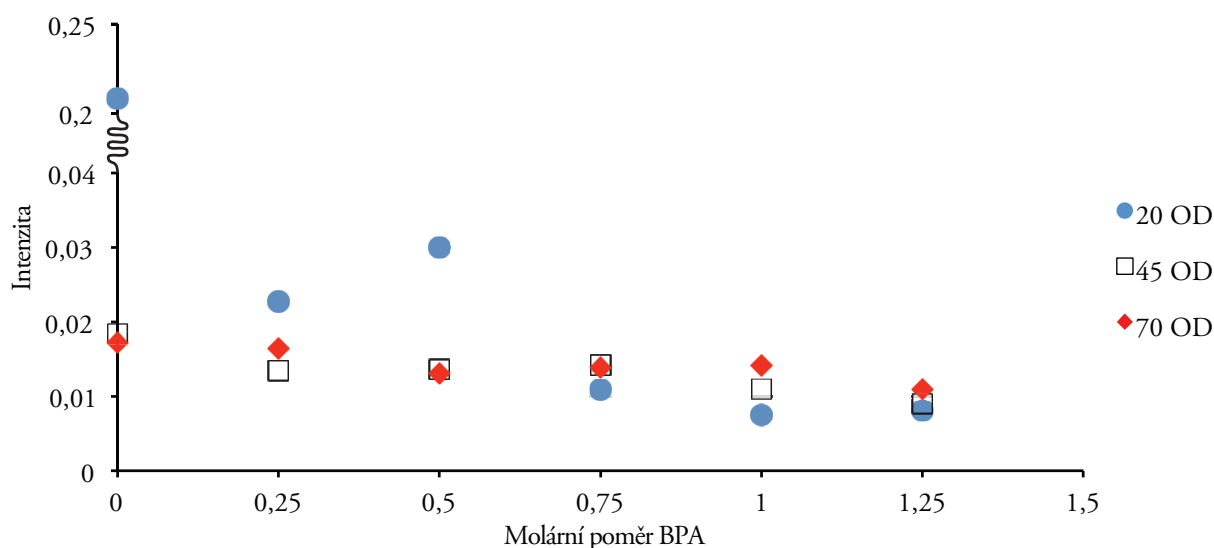
Molární poměr BPA	20 OD			45 OD			70 OD		
	vlnová délka excitujícího záření (nm)	vlnová délka maxima emisního pásu fluorescence (nm)	intenzita	vlnová délka excitujícího záření (nm)	vlnová délka maxima emisního pásu fluorescence (nm)	intenzita	vlnová délka excitujícího záření (nm)	vlnová délka maxima emisního pásu fluorescence (nm)	intenzita
0	394	436	0,68195	395	437	0,69812	394	438	0,70721
0,25	398	452	0,25443	397	452	0,25259	397	451	0,33057
0,5	397	449	0,11841	397	451	0,21698	397	451	0,19357
0,75	397	451	0,04495	395	449	0,06891	398	449	0,08279
1	397	447	0,01697	395	448	0,02966	395	446	0,03146
1,25	395	440	0,00143	396	439	0,00247	397	441	0,00327

### Fluorescence termochromních směsí při 80 °C

Shodné měření bylo provedeno i při teplotě 80 °C. Získané výsledky jsou zobrazeny na obrázcích 4.20 a 4.21. Výrazná odchylka u vzorků s molárním poměrem OD = 20 a nízkým obsahem BPA (0 a částečně i 0,25 a 0,5) je pravděpodobně způsobena nedostatečným rozpoštěním BPA a CVL v OD. Vzorek s molárním poměrem látek 20 OD : 0 BPA : 1 CVL obsahoval i na pohled při měření bílé nerozpuštěné agregáty. Tomu odpovídá vyšší intenzita excitačního (resp. emisního) pásu, která je více než desetinásobná.



Obrázek 4.20 Fluorescenční a excitační spektra termochromních směsí 45 OD : 1 CVL s přidavkem BPA (od A po F stoupá molární poměr BPA ve směsi od 0 do 1,25 s krokem 0,25) při teplotě 80 °C



Obrázek 4.21 Závislost maxima intenzity emisních spekter fluorescence na molárním poměru BPA v termochromních systémech při teplotě 80 °C

Tabulky 4.3 a 4.4 shrnují výsledky měření fluorescenčních spekter termochromních směsí při teplotě 80 °C. Tabulka 4.3 obsahuje data z měření excitačních spekter fluorescence. Signál byl měřen při konstantní vlnové délce emise v závislosti na vlnové délce excitujícího záření.

Tabulka 4.3 Data získaná měřením excitačních spekter fluorescence vzorků X OD : Y BPA : 1 CVL, kde X = 20, 45 a 70 a Y = 0 až 1,25 s krokem 0,25. Teplota 80 °C.

Molární poměr BPA	20 OD			45 OD			70 OD		
	vlnová délka emisního maxima fluorescence (nm)	vlnová délka maxima excitačního pásu fluorescence (nm)	intenzita	vlnová délka emisního maxima fluorescence (nm)	vlnová délka maxima excitačního pásu fluorescence (nm)	intenzita	vlnová délka emisního maxima fluorescence (nm)	vlnová délka maxima excitačního pásu fluorescence (nm)	intenzita
0	437	399	0,20828	435	395	0,01843	434	387	0,01727
0,25	450	385	0,02274	436	391	0,01340	438	387	0,01645
0,5	450	397	0,03000	452	389	0,01361	435	385	0,01309
0,75	438	397	0,01086	436	390	0,01422	436	388	0,01389
1	442	396	0,00751	438	388	0,01099	434	388	0,01413
1,25	441	396	0,00809	436	392	0,00897	435	388	0,01093

Tabulka 4.4 shrnuje data z měření emisních spekter fluorescence. Uvedeny jsou vlnové délky excitujícího záření, maxima emise při dané excitační vlnové délce a změřená intenzita při urychlujícím napětí fotonásobiče 320 V.

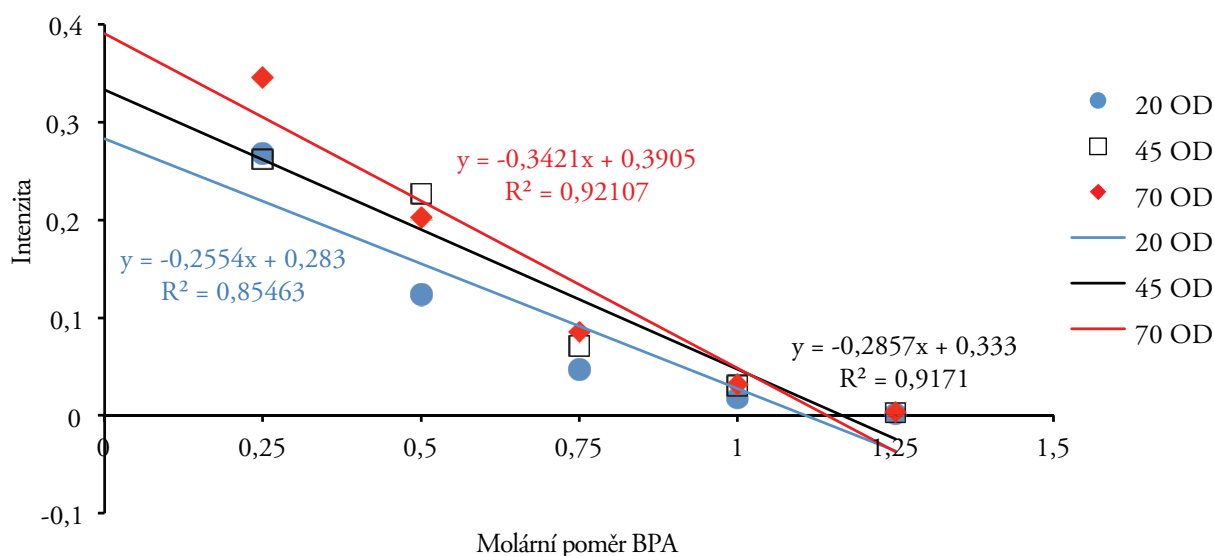


Tabulka 4.4 Data získaná měřením emisí spekter fluorescence vzorků X OD : Y BPA : 1 CVL, kde X = 20, 45 a 70 a Y = 0 až 1,25 s krokem 0,25. Teplota 80 °C

Molární poměr BPA	20 OD			45 OD			70 OD		
	vlnová délka excitujícího záření (nm)	vlnová délka maxima emisního pásu fluorescence (nm)	intenzita	vlnová délka excitujícího záření (nm)	vlnová délka maxima emisního pásu fluorescence (nm)	intenzita	vlnová délka excitujícího záření (nm)	vlnová délka maxima emisního pásu fluorescence (nm)	intenzita
0	399	426	0,20300	395	434	0,02042	387	433	0,01941
0,25	385	440	0,02185	390	438	0,01459	386	438	0,01685
0,5	397	432	0,03302	391	440	0,01419	385	437	0,01355
0,75	397	442	0,01184	398	440	0,01489	388	440	0,01410
1	396	444	0,00775	388	441	0,01099	386	440	0,01486
1,25	396	445	0,00854	389	440	0,00943	385	437	0,01157

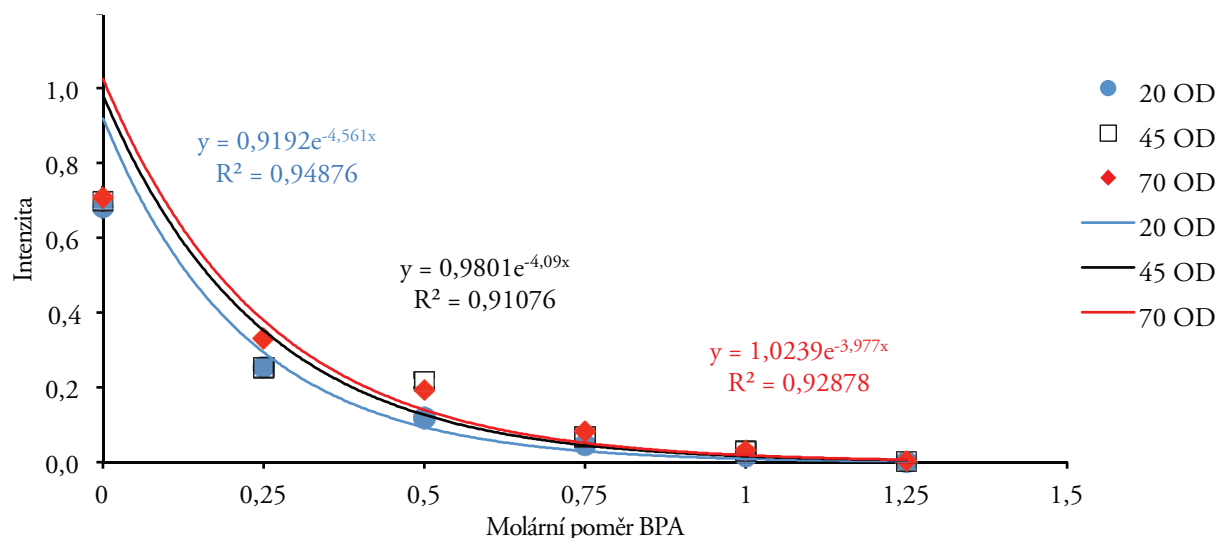
#### Vyhodnocení dat z měření termochromních směsí při 20 °C

Pro proložení bodů závislosti intenzity emisního maxima fluorescence na molárním poměru BPA v směsi neexistuje fyzikální vztah. Při proložení bodů z obrázku 4.19 lineárními závislostmi protínají získané přímky horizontální osu na hodnotách v intervalu 1,108 až 1,166. Ačkoliv se směrnice přímek vzájemně liší o desetiny, interval hodnot protínajících horizontální osu je poměrně úzký (0,058). To platí při zanedbání bodů příslušejících nulovému molárnímu poměru BPA, které se od lineární závislosti nejvíce odchyľují. Za povšimnutí stojí záporná směrnice všech tří lineárních regresí, která naznačuje výrazný úbytek intenzity fluorescence s přidávkem BPA. Obrázek 4.23 popsanou situaci graficky znázorňuje.



Obrázek 4.23 Závislost maxima intenzity fluorescence termochromních systémů na molárním poměru BPA. Popisky jednotlivých řad označují molární poměr OD

Proložení všech bodů exponenciálními funkcemi, které i podle hodnot spolehlivostí lépe proces úbytku intenzity fluorescence s teplotou popisují, lze říci, že pro pokles původní intenzity na 5 % je pro vzorky s molárním poměrem 20 OD třeba 0,72 BPA, pro vzorky 45 OD je třeba 0,82 BPA a pro vzorky 70 OD dokonce 0,85 BPA. Pro pokles intenzity fluorescence na 1 % z původní hodnoty je pro vzorky s 20 OD třeba 1,07 BPA, pro vzorky 45 OD je třeba 1,21 BPA a pro vzorky 70 OD je třeba 1,25 BPA. Se zvyšujícím se molárním poměrem OD při zachování vzájemného poměru BPA a CVL je třeba vyšší molární poměr BPA pro shodné snížení intenzity fluorescence. Situace je ilustrovaná na obrázku 4.24.



Obrázek 4.24 Závislost maxima intenzity fluorescence termochromních systémů na molárním poměru BPA, body proloženy exponenciálními funkcemi. Popisky jednotlivých řad označují molární poměr OD

### Vyhodnocení dat z měření termochromních směsí při 80 °C

Při 80 °C by mělo podle dříve zmíněných předpokladů dojít k roztátí rozpouštědla, zániku modrého komplexu vývojky a barviva a obnovení fluorescence (snížené proti měření při 20 °C podle vztahu 2.5). Platnost tohoto tvrzení byla potvrzena pouze u vzorků s molárními poměry rozpouštědla 45 a 70 OD. Vzorky s molárním poměrem 20 OD byly obzvláště při nízkých molárních poměrech BPA obtížně roztavitelné a první 3 vzorky (0; 0,25 a 0,5 BPA) nebyly při měření zcela čiré. Ve vzorku s molárními poměry 20 OD : 0 BPA : 1 CVL byly při měření patrné bílé agregáty. Podle vysoké hodnoty fluorescence tohoto vzorku lze říci, že se pravděpodobně jednalo převážně o nerozpuštěný CVL.

Pro vzorky s molárními poměry rozpouštědla 45 a 70 OD bylo vypočteno procentuální množství molekul, které i při molárním poměru 1 BPA zůstávají ve fluorescenční formě. Pro vzorky s molárním poměrem 45 OD (vypočteno podílem intenzit vzorků 45 OD : 1 BPA : 1 CVL a 45 OD : 0 BPA : 1 CVL) je 54 % molekul v leuko-formě a pro vzorky s molárním poměrem 70 OD (70 OD : 1 BPA : 1 CVL / 70 OD : 0 BPA : 1 CVL) je v leuko-formě 77 % molekul.

## 5 Závěry

Měřeními absorpčních spekter roztoků CVL v benzenu a následně v toluenu byla ověřena rozpustnost laktonu krystalové violeti v těchto nepolárních rozpouštědlech. Poloha maxima hlavního absorpčního pásu CVL byla v benzenu 354 nm a v toluenu 352 nm pro roztoky s koncentracemi  $5 \cdot 10^{-4}$  až  $7 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>. Obdobným měřením roztoků BPA v koncentracích  $5 \cdot 10^{-6}$  až  $4 \cdot 10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup> v benzenu byla zjištěna nedokonalá rozpustnost BPA v tomto rozpouštědle, ačkoliv koncentrace byly o řád nižší než v případě měření roztoků CVL.

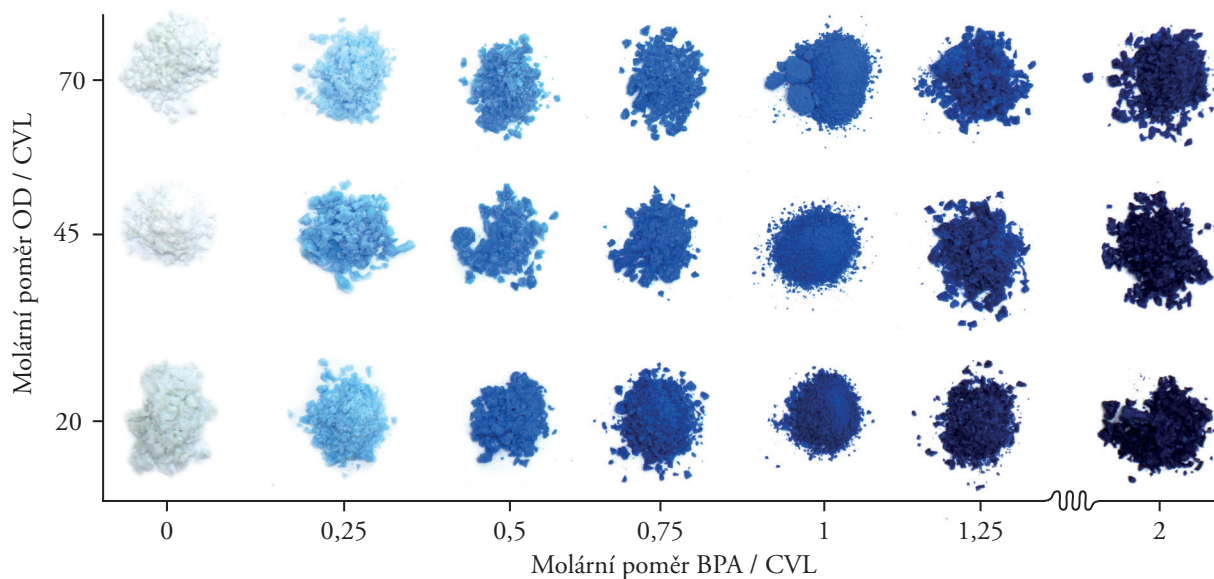
Fluorescenční spektrum CVL v roztocích s koncentrací CVL  $5 \cdot 10^{-4}$  až  $7 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> má charakter jediného širokého absorpčního pásu s emisním maximem v intervalu od 407 do 420 nm v benzenu i toluenu. Excitační spektrum fluorescence CVL měřené pro emisní vlnovou délku maxima fluorescenčního pásu bylo možné charakterizovat dvěma pásy v oblasti vlnových délek 357 a 379 nm. Poměr intenzit těchto pásů se měnil závisle na koncentraci CVL v roztoku, přičemž dlouhovlnnější pás s rostoucí koncentrací výrazně převažoval. V roztocích v benzenu k převrácení poměru intenzit excitačních pásů fluorescence dochází v intervalu koncentrací  $4 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> a  $6 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>, v toluenu  $1 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> a  $2 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>.

Přídavek BPA do roztoku CVL v benzenu snižuje kvantový výtěžek fluorescence. Roztok CVL se však ani přidavkem velkého množství BPA do modra nezbarví. Bezbarvý zůstával i po přidání kyseliny octové. Modrá forma roztoku CVL byla v roztocích nalezena jen v rozpouštědle směsi acetonitrilu a kyseliny octové v objemovém poměru 1 : 5. Pro měření fluorescenčních spekter tohoto roztoku bylo třeba výrazně zvýšit napětí fotonásobiče spektrofluorimetru. Při použití shodného nastavení s měřeními v benzenu a toluenu byl signál téměř skrytý v šumu, ačkoliv byla použita taková koncentrace CVL, která v benzenu vykazovala nejvyšší intenzitu fluorescence. To potvrdilo platnost tvrzení, že modrá forma (s otevřeným laktonovým kruhem) prakticky nefluoreskuje.

Mezi křemennými sklíčky byla změřena absorpční spektra binárních směsí BPA a CVL v oktadekanolu s molárními poměry látek 45 OD : 4 BPA a 45 OD : 1 CVL. Tímto měřením bylo prokázáno, že v oblasti 330–390 nm v oktadekanolu absorbuje pouze CVL.

Byly připraveny vzorky podle formulací uvedených v kapitole 3.3. Pro lepší ilustraci závislosti modrého zbarvení termochromních směsí na molárním poměru vývojky a rozpouštědla při teplotě 20 °C jsou na obrázku 5.1 do schématu připravovaných vzorků vloženy fotografie těchto práškových vzorků při teplotě 20 °C.

Bylo potvrzeno, že měření intenzity fluorescence lze použít jako indikátor stavu a počtu molekul CVL v termochromních systémech na bázi molekulárních komplexů s přenosem náboje. Výhodou tohoto typu měření je, že nejsou sledovány fyzikálně-chemické podmínky (krystalizace, difuze apod.). Jedná se tedy o jeden z pohledů na více procesů. Ve prospěch fluorescenčního měření přispívá i jeho vysoká selektivita. Tento typ měření lze použít pro další výzkum obdobných termochromních směsí s CVL jako barvivem s odlišnými rozpouštědly a vývojkami a srovnávat jejich vlastnosti. Pro použití jiné látky jako barviva je třeba, aby tato látka fluoreskovala.



Obrázek 5.1 Vzhled termochromních směsí různých molárních poměrů BPA a OD (vztaženo k CVL)

Byla zjištěna výrazná závislost intenzity fluorescence na historii vzorku. Pomalu zchlazená binární směs s molárním poměrem látek 45 OD : 1 CVL vykazovala o řád nižší intenzitu fluorescence než stejný prudce zchlazený vzorek. Zajímavé je, že samotný CVL vykazoval zcela opačné chování. Při pozvolném ochlazení roztaveného CVL byla intenzita fluorescence vyšší než v případě rychle zchlazeného vzorku. S využitím rentgenové difrakce by bylo možné sledovat, jak krystalický podíl ovlivňuje intenzitu fluorescence CVL a pokusit se identifikovat charakter jeho struktury. Lze usuzovat, že teplotní závislost přípravy vzorků bude výrazná i pro terciární systémy OD + BPA + CVL. Odchytky naměřených řad ternárních směsí tedy mohou být způsobeny i drobnými odlišnostmi při přípravě vzorků. Standardizace režimu přípravy vzorků by měla pomoci toto riziko eliminovat. Ačkoliv měření fluorescence termochromních směsí bylo provedeno pro některé vzorky víckrát s podobnými výsledky, bylo by vhodné měření víckrát opakovat pro ověření reprodukovatelnosti a parametrů, které tuto reprodukovatelnost ovlivňují.

Bylo provedeno vyhodnocení měření ternárních systémů OD + BPA + CVL při 20 °C. S využitím exponenciálních regresí bylo zjištěno, že pro pokles původní intenzity fluorescence na 5 % je pro vzorky s molárním poměrem 20 OD třeba 0,72 BPA, pro vzorky 45 OD je třeba 0,82 BPA a pro vzorky 70 OD dokonce 0,85 BPA. Pro pokles intenzity fluorescence na 1 % z původní hodnoty je pro vzorky s 20 OD třeba 1,07 BPA, pro vzorky 45 OD je třeba 1,21 BPA a pro vzorky 70 OD je třeba 1,25 BPA (veškeré poměry jsou vztaženy k CVL). Se zvyšujícím se molárním poměrem OD při zachování vzájemného poměru BPA a CVL je třeba vyšší molární poměr BPA pro stejné snížení intenzity fluorescence.

Pro termochromní směsi s molárním poměrem OD 45 a 70 s molárními poměry BPA 1 a 0 byla vypočtena procenta molekul v leukoformě po roztavení rozpouštědla na 80 °C. Pro koncentrovanější vzorek s molárním poměrem 45 OD : 1 BPA : 1 CVL je toto procento nižší o 23 % než pro vzorek s molárním poměrem 70 OD : 1 BPA : 1 CVL. Pro formulaci závěrů by však bylo třeba jemnější

proměření dávkování BPA. Lze říci, že čím větší je molární poměr OD ku BPA a CVL, tím více molekul CVL je po roztavení rozpouštědla v leuko-formě (fluoreskujících).

Zajímavé by bylo doplnění výzkumu o měření reflexních spekter a hledání souvislostí fluorescence vzorků s jejich kolorimetrickými parametry a hysterezním chováním těchto látek při opakovaném ohřevu a ochlazení.

## Použitá literatura

- [1] WHITE, M. A. a M. LEBLANC. Thermochromism in Commercial Products. *Journal of Chemical Education*. 1999, roč. 76, č. 9, s. 1201. ISSN 0021-9584. DOI: 10.1021/ed076p1201. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed076p1201>
- [2] SEEBOTH, A., J. KRIWANNEK a R. VETTER. Novel Chromogenic Polymer Gel Networks for Hybrid Transparency and Color Control with Temperature. *Advanced Materials*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000, roč. 12, č. 19, s. 1424-1426. ISSN 0935-9648. DOI: 10.1002/1521-4095(200010)12:19<1424::AID-ADMA1424>. Dostupné z: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200010\)12:19<1424::AID-ADMA1424>3.0.CO;2-N](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200010)12:19<1424::AID-ADMA1424>3.0.CO;2-N)
- [3] AITKEN, D., S. M. BURKINSHAW, J. GRIFFITHS a A. D. TOWNS. Textile applications of thernochromic systems. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*. 1996, roč. 26, č. 1, s. 1-8. ISSN 05579325. DOI: 10.1111/j.1478-4408.1996.tb00105.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1478-4408.1996.tb00105.x>
- [4] PHILLIPS, G. K., R. L. VAN RENESSE a W. A. VLIEGENTHART. Combining thermochromics and conventional inks to deter document fraud. *Proc. SPIE 3973: Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques III*. 2000, s. 99-104. DOI: 10.1117/12.382179. Dostupné z: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=921762>
- [5] LUTHERN, J., A. PEREDES. Determination of the stoichiometry of a thermochromic color complex via Job's method. *Journal of Materials Science Letters*. Kluwer Academic Publishers, 2000, roč. 19, č. 3, s. 185-188. ISSN 02618028. DOI: 10.1023/A:1006790104175. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1006790104175>
- [6] LUTHERN, J. a A. PEREDES. Determination of the stoichiometry of a thermochromic color complex via the method of continuous variation. *Journal of Materials Science Letters*. 2003, roč. 22, č. 12, s. 881-884. ISSN 0261-8028. DOI: 10.1023/A:1024410703372. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1024410703372>
- [7] BURKINSHAW, S. M., J. GRIFFITHS a A. D. TOWNS. Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive functional dyes. *Journal of Materials Chemistry*. 1998, roč. 8, č. 12, s. 2677-2683. ISSN 0959-9428. DOI: 10.1039/A805994B. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a805994b>
- [8] PANÁK, O., N. HAUPTMAN, M. K. GUNDE a M. KAPLANOVÁ. Colorimetric Characterisation of Thermochromic Composites with Different Molar Ratios of Components. *Journal of Print and Media Technology Research*, 2012, roč. 1, č. 2, s. 113-120. ISSN 2223-8905.
- [9] MACLAREN, D. C. a M. A. WHITE. Dye-developer interactions in the crystal violet lactone-lauryl gallate binary system: implications for thermochromism. *Journal of Materials Chemistry*. 2003, roč. 13, č. 7, s. 1695-1700. ISSN 0959-9428. DOI: 10.1039/B302249H. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b302249h>
- [10] TANG, H., D. C. MACLAREN a M. A. WHITE. New insights concerning the mechanism of reversible thermochromic mixtures. *Canadian Journal of Chemistry*. 2010, roč. 88, č. 11, s. 1063-1070. ISSN 0008-4042. DOI: 10.1139/V10-069. Dostupné z: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/V10-069>
- [11] MACLAREN, D. C. a M. A. WHITE. Design rules for reversible thermochromic mixtures. *Journal of Materials Science*. 2005, roč. 40, č. 3, s. 669-676. ISSN 0022-2461. DOI: 10.1007/s10853-005-6305-x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-005-6305-x>
- [12] MACLAREN, D. C. a M. A. WHITE. Competition between dye-developer and solvent-developer interactions in a reversible thermochromic system. *Journal of Materials Chemistry*. 2003, roč. 13, č. 7, s. 1701-1704. ISSN 0959-9428. DOI: 10.1039/B302250A. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b302250a>
- [13] SEEBOTH, A., KLUKOWSKA, A., RUHMANN, R. and LÖTZSCH, D. Thermochromic Polymer Materials. *Chinese Journal of Polymer Science*, MAR, 2007, vol. 25, no. 2, pp. 123-135 ISSN 0256-7679.
- [14] VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 387 s. ISBN 35-272-9919-X.
- [15] KARPIUK, J., E. KAROLAK a J. NOWACKI. Tuneable white fluorescence from intramolecular exciplexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010, roč. 12, č. 31, s. 8804-8809. DOI: 10.1039/b927232a. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b927232a>

- [16] INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. *Benzen* [online]. [cit. 2013-02-25]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/repository/latky/benzen.pdf>
- [17] INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. *Environmental Health Criteria 52 – Toluene* [online]. 1986 [cit. 2013-02-25]. Dostupné z: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc52.htm>
- [18] SPECORD® Quality is the difference. *Analytik Jena* [online]. [cit. 2013-04-01]. Dostupné z: <http://analytikjenuk.co.uk/pdf/molecular%20spectroscopy/Specord%20series.pdf>
- [19] ZHU, C. F., A. B. WU. Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes. *Thermochimica Acta*. 2005, roč. 425, 1-2, s. 7-12. ISSN 0040-6031. DOI: 10.1016/j.tca.2003.08.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603103004167>