József Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Tanszéke

B 1746

FLUORESZCENCIA-JELLEMZŐK KÖZÖTTI KAPCSOLATOKRÓL, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A TERMÉSZETES CSILLAPODÁSI IDŐ MEGHATÁROZÁSI MÓDJAIRA

Doktori disszertáció

Hámori Ildikó
tudományos segédmunkatárs

S Z E G E D
1980

Tartalomjegyzék

Bevezetés

1. A szerves festékek lumineszcencia-jellemzői közötti kapcsolatokról ..... 3.

1.1. A molekuláris fluoreszcenciaparaméterek áttekintése.... 3.

1.2. A Strickler-Berg-féle egyenletről ..... 8.

1.3. A természetes csillapodási idő meghatározása a Sztyepanov összefüggés és a tükörszimmetria-reláció felhasználásával ..... 21.

2. Mérő módszerek, mérési eljárások ..... 30.

2.1. Az abszorpciós és emissziós spektrumok felvétele.. 30.

2.2. A lumineszcencia kvantumhatásfok mérési módszereinek áttekintése ..... 35.

2.2.1. A Vavilov módszer

2.2.1.a. Irodalmi áttekintés ..... 35.

2.2.1.b. A mérésünknél alkalmazott berendezés ..... 37.

2.2.2. A kvantumhatásfok mérése Weber-Teale-féle módszerrel

2.2.2.a. Irodalmi áttekintés ..... 43.

2.2.2.b. Az alkalmazott kisérleti eljárás ..... 48.

2.2.3. A relativ kvantumhatásfok-függvény felvétele ..... 56.

2.2.4. Abszolut kvantumhatásfok-mérés kalorimetriás módon.58.

2.3. A lumineszcencia csillapodási idejének mérése .... 69.

2.4. A vizsgált oldatok és kiválasztásuk szempontjai .. 70.

3. Kisérleti eredmények és diszkusszió ..... 72.

3.1. A vizsgált anyagok fluoreszcencia jellemzőire vonatkozó vizsgálatok ..... 73.

3.2. A természetes csillapodási idő meghatározásához szükséges paraméterek vizsgálata ..... 85.

3.3. A természetes csillapodási idő különböző módon számitott értékeinek összehasonlitása ..... 91.

Összefoglalás .....100.

Irodalomjegyzék .....103.

Bevezetés

A festékoldatok lumineszcencia tulajdonságainak vizsgálata már a mult században elkezdődött. A fluoreszcencia jellemzők, nevezetesen az abszorpciós és emissziós spektrum, a kvantumhatásfok, a csillapodási idő és a polarizációs fok meghatározása a kisérleti technika fejlődésével egyre nagyobb jelentőssséggel bir az anyag- és molekulaszerkezeti kutatásokban. Lumineszcenciás vizsgálati módszereket alkalmaznak többek között az anyagok fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságainak meghatározására. A lézerek megjelenésével megnőtt a lumineszcenciakutatás jelentősége is, egyrészt, mert lumineszcenciás vizsgálati módszerrel lehet kiválasztani, melyik festék lézeraktiv anyag, másrészt a lézerek kitünően alkalmasak festékoldatok gerjesztésére, igy segitségükkel pontosabban mérhetők az egyes lumineszcencia jellemzők.

Intézetünkben nagy hagyományai vannak a lumineszcenciás kutatásoknak. Számos kisérleti eljárást és elméletet dolgoztak ki a valódi lumineszcenciaparaméterek meghatározására, igy a két legnehezebben mérhető jellemző, a hatásfok és a csillapodási idő meghatározására is. Ezekből a közvetlenül nem mérhető molekuláris jellemzőre, a sugárzásos átmeneti gyakoriságra lehet következtetni.

A lumineszcencia irodalmában több elmélet is ismeretes arra vonatkozóan, hogyan lehet a könnyen mérhető abszorpciós és emissziós spektrumokból a belső molekuláris paramétereket vagy a csillapodási időt ismerve kvantumhatásfokértékeket közvetve meghatározni. Ez a problémakör azért nagy je-

lentőségü, mert az abszolut kvantumhatásfok az a lumineszcenciajellemző, amelynek pontos értékei a legkevésbé ismertek.

Célunk az, hogy összehasonlitsuk a fent emlitett elméletekből meghatározható és az abszolut kvantumhatásfok és csillapodási idő értékekből számitható sugárzásos átmeneti gyakoriság, ill. természetes csillapodási idő értékeket, továbbá megvizsgáljuk, melyik meghatározási mód a legalkalmasabb belső molekuláris paraméterek kiszámitására. Célunk továbbá megmutatni azt, hogy pontos és megbizható belső molekuláris paramétereket csak közvetlenül a kvantumhatásfok és a csillapodási idő értékeinek méréséből nyerhetünk és az egyre modernebb, gyorsabb és megbizhatóbb mérési technikák lehetővé teszik ennek megvalósitását.

A disszertáció első részében áttekintést adunk a lumineszkáló molekulát jellemző fizikai mennyiségekről és azokról az elméleti meggondolások után levezethető, spektrális jellemzők közötti összefüggésekről, amelyek lehetővé teszik a természetes csillapodási idő értékének meghatározását.

A második rész tartalmazza az alkalmazott kisérleti módszerek leirását, amelyben a fő hangsulyt a kvantumhatásfokmérésre helyezzük. Ezért röviden összefoglaljuk az irodalomból ismert kvantumhatásfokmérő módszereket és egy olyan hatásfokmérő módszert is leirunk, amelyet intézetünkben először mi valósitottunk meg.

A harmadik részben a kisérleti eredményeket és a különböző módon meghatározott természetes csillapodási idő értékeket adjuk meg és kritikailag megvizsgáljuk, hogy melyik és milyen mértékben tekinthető reálisnak.

1. A szerves festékek lumineszcencia-jellemzői közötti kapcsolatokról

1.1. A molekuláris fluoreszcencia paraméterek áttekintése

A lumineszkálás gerjesztett, összetett részecskék vagy a belőlük alkotott fizikai rendszer saját, termikusan kiegyensulyozatlan sugárzása. A gerjesztés módja szerint megkülönböztetünk foto-; katód-; radio-; elektro-; termo-; ill. tribolumineszcenciát.

Mi szerves festékoldatok fotolumineszcenciájával foglalkozunk. Ezeknek az anyagoknak a lumineszcencia jelenségek szempontjából lényeges "pályákon" páros számu π elektronjuk van, alapállapotuk S_o szingulett állapot. Szobahőmérsékleten a legtöbb molekula alapállapotban van, amelynek vibrációs alnivóin Boltzmann eloszlás alakul ki, normál hőmérsékleten az alapállapot legalacsonyabb vibrációs alnivói betöltöttek. A molekula az alapállapotból egy $h\nu$ energiáju foton elnyelésével kerülhet gerjesztett állapotba. Erre az átmenetre vonatkozóan a legtöbb információt az abszorpciós szinkép adja. Az abszorpciós szinképen az abszorpciós együttható hullámhossztól $/k(\lambda)/$, ill. frekvenciától $/k(\nu)/$ való függését értjük. Használatos még az abszorpcióképesség megadására az $\varepsilon(\lambda)$ molekuláris dekadikus extinkciós koefficiens is, amely az alábbi kapcsolatban van $k(\lambda)$val:

$$k(\lambda) = 2{,}3026 \cdot C \cdot \varepsilon(\lambda) \quad , \qquad 1.1.$$

ahol C az oldat koncentrációja M-ben kifejezve.

A molekulák gerjesztett állapotai lehetnek szingulett /S_1, S_2...S_p/ vagy triplett /T_1, T_2...T_p/ állapotok. Egy magasabb elektronállapotból egy alacsonyabbra történő, fotonkibocsátással járó átmenetet, ha az állapotok azonos multiplicitásuak, fluoreszcenciának /pl. $S_1 \rightarrow S_o$, $T_1 \rightarrow T_o$, $S_p \rightarrow S_1$/, ha a multiplicitások különböznek /pl. $T_1 \rightarrow S_o$/, foszforeszcenciának nevezzük. A gerjesztett molekulák azonban nem csak foton emittálása révén juthatnak alapállapotba, létrejöhetnek sugárzásmentes átmenetek is. Az azonos multiplicitású állapotok közötti sugárzásnélküli átmenetet /pl. $S_1 \dashrightarrow S_o$/ belső konverziónak, a különböző multiplicitásuak közötti átmenetet interkombinációs átmenetnek nevezzük /pl. $S_1 \dashrightarrow T_1$/.

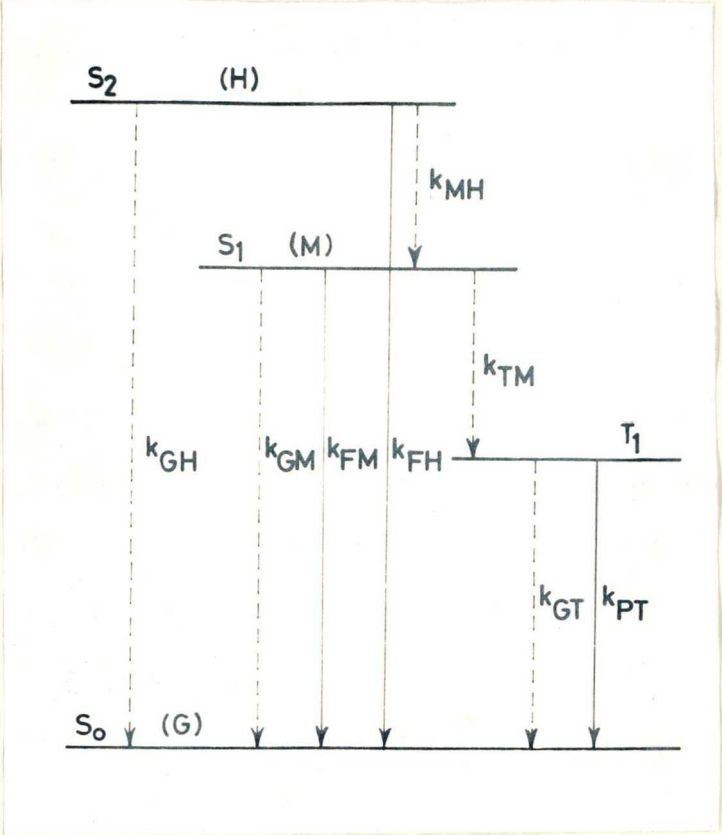
A molekula a gerjesztés után valamely gerjesztett állapot egy vibrációs szintjére jut, amelyről azonban nagyon rövid idő, kb. 10^{-12} - 10^{-13} s alatt vibrációs relaxációval egyensulyi állapotba, nagyrészt az első gerjesztett szingulett állapot O-dik vibrációs szintjére jut. Ez az átmenet sokkal rövidebb idő alatt lezajlik, mint a többi sugárzásmentes átmenet, vagy a sugárzásos átmenetek, igy fluoreszcencia is legtöbb esetben csak az S_1 állapot O-dik vibrációs szintjéről figyelhető meg.

A fluoreszkáló szerves molekulák általában az 1.1. ábrán látható energiadiagrammal jellemezhetők [13].

Az ábrán azokat az átmeneteket tüntettük fel, amelyek a gerjesztés következtében az S_2 állapotba jutott molekulán belül játszódhatnak le, a vibrációs relaxáció után.

A→a sugárzásos, a⇢ a sugárzásnélküli átmenetet jelenti.

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED



1.1. ábra

k_{AB} definició szerint a $B \rightarrow A$ folyamat átmeneti gyakorisága, ahol B mindenkor a kezdeti állapotot, A pedig vagy a végállapotot, vagy a létrejövő sugárzás minőségét /F fluoreszcencia, P foszforeszcencia/ jelöli. A legtöbb esetben k_{GH} és k_{FH} értéke zérus, a fluoreszcenciánál elmondottak szerint.

Az S_2, S_1, T_1 állapotok lecsengési paraméterei a következőképpen adhatók meg:

$$k_H = k_{FH} + k_{MH} + k_{GH} = 1/\tau_H \quad ,$$

$$k_M = k_{FM} + k_{TM} + k_{GM} = 1/\tau_M \quad , \qquad 1.2.$$

$$k_T = k_{PT} + k_{GT} = 1/\tau_T \quad ,$$

ahol τ_H, τ_M és τ_T az egyes állapotok élettartamát jelentik.

Bármely k_{AB} arányossági tényezőjü fotofizikai folyamat kvantumhatásfokán a B állapotban lévő molekulák azon részarányát értjük, amely az adott fotofizikai folyamat során jut az A állapotba:

$$\eta_{AB} = \frac{k_{AB}}{k_B} \quad , \qquad 1.3.$$

Ez alapján az $S_2 \rightarrow S_o$, $S_1 \rightarrow S_o$ fluoreszcencia kvantumhatásfoka:

$$\eta_{FH} = k_{FH}/k_H \; (\approx 0), \qquad \eta_{FM} = k_{FM}/k_M \quad . \qquad 1.4.$$

A $T_1 \rightarrow S_o$ foszforeszcencia kvantumhatásfoka pedig

$$\eta_{PT} = k_{PT}/k_T \quad . \qquad 1.5.$$

Az igy definiált mennyiségek mind molekuláris paraméterek, amelyek közvetlenül méréssel csak nagyon hig oldatok és kis rétegvastagság választásával határozhatók meg, és csak a festék-oldószer kölcsönhatás figyelembe vételére szoritkozva.

Az S_1 állapotba gerjesztett molekulák rendszerét vizsgálva, kapjuk a valódi fluoreszcencia paramétereket, amelyeknél figyelembe kell venni az egyes festékmolekulák közötti energiaátadási folyamatokat, vagyis a koncentrációs kioltást is.

Egy anyag fluoreszcencia vagy emissziós spektrumán értjük a gerjesztett oldat igen kicsiny, de a látható fény hullámhossza köbénél jóval nagyobb ΔV térfogatelemből kisugárzott lumineszcencia-teljesitmény, ill. lumineszcencia-kvantumáram normált $f_e(\lambda)$, $f_e(\nu)$, ill. $f_q(\lambda)$, $f_q(\nu)$ spektrális eloszlási függvényt. A normálási feltétel:

$$\int_o^\infty f_e(\lambda)\,d\lambda = \int_o^\infty f_e(\nu)\,d\nu = \int_o^\infty f_q(\nu)\,d\nu = \int_o^\infty f_q(\lambda)\,d\lambda = 1. \qquad 1.6.$$

A fent elmondottak szerint az $S_1 \rightarrow S_o$ emisszió az $S_o \rightarrow S_1$ abszorpció inverze. Ezt bizonyitja az a tény, hogy a fluoreszcencia spektrum nagymértékben független a gerjesztő fény hullámhosszától.

Csillapodási időn, vagyis a fluoreszkáló molekulák gerjesztett állapotának átlagos élettartamán azt az időt értjük, amely alatt a világitás intenzitása e-ed részére csökken /feltételezve, hogy a csillapodás exponenciális/. Kissé általánosabb a Förster [3] által adott definició, mely szerint

$$\tau = \frac{\int_o^\infty tI(t)\,dt}{\int_o^\infty I(t)\,dt}, \qquad 1.7.$$

ahol $I(t)$ a fluoreszcencia intenzitása, t az idő. Az igy meghatározott csillapodási idő ideális esetben τ_M-mel /1.4./ egyezik meg.

A lumineszkáló oldat kicsiny ΔV térfogatából Δt idő alatt a teljes térszögbe emittált kvantumok számának és a λ hullámhosszu, illetve ν frekvenciáju gerjesztő fényből Δt idő alatt ΔV-ben abszorbeált kvantumok számának hányadosát kvantumhatásfoknak nevezzük [15]. Ha fluoreszcencia csak az S_1 állapotból figyelhető meg, akkor az igy meghatározott kvantumhatásfokérték η_{FM}-mel egyezik meg.

A fluoreszcencia spektrumon, csillapodási időn és kvantumhatásfokon kivül a fluoreszcencia polarizációs fokának ismerete szükséges ahhoz, hogy egy fluoreszcenciára képes anyagot jellemezni tudjunk.

Ha a mintát monokromatikus, lineárisan poláros λ hullámhosszuságu fénnyel sugározzuk be, a λ' hullámhosszu fluoreszcens fény polarizációs fokán a

$$p(\lambda,\lambda') = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \qquad 1.8.$$

mennyiséget értjük, ahol I_1 az emittált nyaláb ama részének intenzitása, amely elektromos vektorának iránya megegyezik a gerjesztő fény elektromos vektorának irányával, mig I_2 az emittált nyaláb azon részének intenzitása, melynek elektromos vektora merőleges a gerjesztő fény elektromos vektorára.

A közvetlenül megfigyelt lumineszcenciaparaméterek különböznek a valódi paraméterektől a reabszorpció és a szekunder fluoreszcencia hatása miatt, igy mérési eredményeinket korrigálni kell. Ezen effektusok létrejöttének az az oka, hogy legtöbb szerves anyag fluoreszcencia és abszorpciós szinképe erősen átfedi egymást, igy az emittált fotont egy másik molekula abszorbeálhatja /reabszorpció/ és az ily módon gerjesztett molekula is emisszióra lesz képes /szekunder lumineszcencia/.

1.2. A Strickler-Berg-féle egyenletről

A k_{FM} sugárzásos átmeneti gyakoriság a lumineszkáló molekula nagyon fontos molekuláris paramétere, mert információt ad annak a valószinüségéről, hogy a molekula egy foton kibocsátása után jut az első gerjesztett szingulett állapotból alapállapotba. Ezt a paramétert közvetlenül mérés utján nem lehet meghatározni, hanem 1.1.-ből következően a lumi-

neszcencia kvantumhatásfokának és csillapodási idejének ismeretében adható meg a következőképpen:

$$k_{FM} = \eta/\tau \quad . \qquad 1.9.$$

Szokás definiálni k_{FM} reciprokértékét, az un. természetes sugárzásos élettartamot is $/\tau_o$-t/.

Mivel a fluoreszcencia kvantumhatásfoka és csillapodási ideje is nehezen mérhető lumineszcencia jellemzők, célszerűnek látszott annak vizsgálata, hogy a τ_o mennyiség milyen kapcsolatban van a könnyebben és nagyobb pontossággal meghatározható lumineszcencia jellemzőkkel, nevezetesen a fluoreszcencia spektrummal és az oldat abszorpciós spektrumával.

A fluoreszkáló festékoldatokra érvényes, legszélesebb körben alkalmazható összefüggést Strickler és Berg [1] irták le. Összefüggésük levezetésekor a következő feltételezéseket tették. Tekintsünk egy olyan oldatot, amely nagy számu festékmolekulát tartalmaz, és az oldószer abszorpciója elhanyagolható. Tekintsük a molekula két elektronállapotát, az alapállapotot /u/ és az első gerjesztett állapotot /l/. Az ezekhez az állapotokhoz tartozó hullámfüggvények legyenek Θ_l és Θ_u. Meggondolásainknál a transzlációtól és a rotációtól tekintsünk el, mert az ezekhez tartozó hullámfüggvények nem befolyásolják lényegesen az elektronállapotok hullámfüggvényeit. Legyenek a molekulák olyan nagy tömegüek, hogy az elektronhoz képest a magok nagyon lassan mozduljanak el, igy alkalmazhatjuk a Born-Oppenheimer-féle közelitést, amely

szerint minden eredő állapot hullámfüggvénye ugy irható, mint a Θ elektron, és Φ vibrációs függvény szorzata.

$$\Psi_{la}(x,Q) = \Theta_l(x,\Omega)\Phi_{la}Q \quad , \qquad 1.10.$$

ahol x és Q az elektron- és magkoordinátákat, a az l-dik állapot a-adik vibrációs szintjét jelenti.

Tételezzük fel továbbá, hogy mindegyik vibrációs állapot egyszerü, és az elektronszintek közötti átmenetek során nem változik meg a magkonfiguráció, vagyis a magkoordináták változatlanok. Tekintsünk egy T hőmérsékletü, termikus egyensulyban lévő oldatot, amelyben az l alapállapotban lévő molekulák száma N_{la} térfogategységenként. Ilyen feltételek mellett az oldatot csupán a $\rho(\nu,T)$ sugárzássürüségü hőmérsékleti sugárzás éri. Az abszorpciós átmenetek gyakorisága $B_{la\to ub}$. Az abszorpciós átmenetek száma időegységenként

$$\Delta N_{la\to ub} = N_{la}B_{la\to ub}\,\rho(\nu_{la\to ub}) \, . \qquad 1.11.$$

Az ub állapotból az la állapotba való sugárzásos átmenet egyrészt spontán emisszióval /$A_{ub\to la}$ gyakorisággal/, másrészt indukált emisszióval /$B_{ub\to la}\,\rho(\nu_{ub\to la})$ gyakorisággal/ történhet. Az $A_{ub\to la}$, a $B_{ub\to la}$ és a $B_{la\to ub}$ un. Einstein együtthatók között a következő kapcsolat van:

$$B_{ub\to la} = B_{la\to ub} \quad , \qquad 1.12.$$

$$A_{ub\to la} = 8\pi hn^3 \frac{\nu_{ub\to la}}{c^3} B_{ub\to la} \quad ,$$

ahol h a Planck állandó, n a törésmutató, c a vákuumbeli fénysebesség. Az együtthatók kifejezhetők a közvetlenül mérhető abszorpciós együttható és fluoreszcencia spektrum segit-

ségével.

Tekintsük a vizsgálandó lumineszkáló közeg x vastagságu planparalel rétegét, amelyet a felületre merőleges irányból $\rho(\nu, 0, T)$ sugárzási sürüséggel jellemezhető, párhuzamos fénynyaláb ér.

A mintában x távolság megtétele után a kezdetben $\rho(\nu, 0, T)$ sugárzási sürüség $\rho(\nu, x, T)$-re csökken. Ekkor a moláris extinkciós koefficiens az 1.1.-ben leirt definició szerint a következőképpen számitható:

$$\frac{\rho(\nu, x, T)}{\rho(\nu, 0, T)} = e^{-2,303\ \varepsilon(\nu)\ Cx} \quad , \qquad 1.13.$$

ahol C a koncentráció M-ben.

Feltételezve, hogy alapállapotban az összes molekulának 0-dik vibrációs szintje a betöltött /ez valójában nem igaz, mert a Boltzmann eloszlás szerint betöltöttek a különböző vibrációs szintek, de a magasabb vibrációs nivók betöltöttsége olyan kicsiny, hogy ettől eltekinthetünk/, könnyen belátható, hogy

$$(1\ cm^2)\, C dx = 10^3\ N_{lo} N_A^{-1} \quad , \qquad 1.14.$$

ahol N_A az Avogadro-féle szám. Az abszorpciós átmenetek száma időegységenként

$$dN(\nu) = -\frac{c}{n}\ \frac{d\rho(\nu)}{h\nu} \quad . \qquad 1.15.$$

A $d\rho\ \nu$ értékét behelyettesitve:

$$\frac{dN(\nu)}{N_{lo}} = [2,303 \cdot 10^3\ C\varepsilon(\nu)/h\nu n N_A]\ \rho(\nu, 0, T) \quad . \qquad 1.16.$$

Az 1.16. megadja annak a valószinüségét, hogy az lo állapotban lévő molekula abszorbeál egy $h\nu$ energiáju fotont, és

gerjesztett állapotba kerül. Annak meghatározásához, hogy a molekula éppen az *ub* állapotba kerül, integrálni kell az *ub* vibrációs állapot lehetséges frekvenciatartományára. Ha feltételezzük, hogy $\rho(\nu, 0, T)$ állandó ebben a frekvenciatartományban és $\nu = \nu_{lo \to ub}$, akkor

$$\frac{dN_{lo \to ub}}{N_{lo}} = \left[\frac{2{,}303 \cdot 10^3 \cdot C}{hnN_A} \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu\right] \rho(\nu_{lo \to ub}) \quad . \qquad 1.17.$$

Ekkor $\varepsilon(\nu)$-t egy vibrációs sávra kell integrálni. Összehasonlitva 1.11.-et és 1.17.-et, látjuk, hogy csak $\rho(\nu_{lo \to ub})$ arányossági tényezőjében különböznek. Az 1.11. összefüggés izotróp sugárzási tér feltételezésével adódott, mig 1.17. levezetésénél egyirányu, párhuzamos sugárnyalábot tételeztünk fel. De ha feltesszük, hogy a molekulák véletlenszerüen orientáltak, akkor kellően nagy számu molekula esetén a két eset azonosnak tekinthető.

Ezért

$$B_{lo \to ub} = \frac{2{,}303 \cdot 10^3 C}{hnN_A} \int \frac{\varepsilon}{\nu} d\nu. \qquad 1.18.$$

Ha az összes molekula a gerjesztés kezdete előtt az *lo* állapotban volt, az összegzés elvégezhető az *u* gerjesztett állapot összes vibrációs szintjére is:

$$B_{lo \to u} = \sum_b B_{lo \to ub} = \frac{2{,}303 \cdot C \cdot 10^3}{hnN_A} \int \frac{\varepsilon}{\nu} d\nu \quad , \qquad 1.19.$$

ahol az integrálást az *l*→*u* átmenet teljes abszorpciós sávjára kell kiterjeszteni.

A molekula tehát az abszorpció után egy felsőbb elektronállapot valamely vibrációs szintjére jut. Oldatok esetén a vibrációs relaxáció viszonylag gyorsan bekövetkezik és a

molekula az első gerjesztett állapot legalacsonyabb vibrációs szintjére ér, ezután fluoreszkálás közben az alapállapot valamely vibrációs alnivójára esik vissza. Mig abszorpciónál $lo \rightarrow \sum_b ub$ átmeneteket, addig fluoreszcenciakor $uo \rightarrow \sum_a la$ átmeneteket figyelünk meg. Ezért kapcsolatot $B_{lo\rightarrow u}$ és $A_{uo\rightarrow l}$ között kell keresni.

A kvantummechanikából ismert, hogy

$$B_{la\rightarrow ub} = B_{ub\rightarrow la} = K \left| \iint \psi^*_{la}(x,Q) M(x) \psi_{ub}(x,Q)\, dx dQ \right|^2 \quad , 1.20.$$

ahol $M(x)$ az elektronok elektromos dipol operátora, K arányossági tényező. Felhasználva a Born-Oppenheimer közelitést

$$B_{la\rightarrow ub} = K \int \Phi^*_{la}(Q) M_{lu}(Q) \Phi_{la}(Q)\, dQ \quad , \qquad 1.21.$$

ahol

$$M_{lu}(Q) = \int \Theta^*_l(x,Q) M(x) \Theta_u(x,Q)\, dx$$

az elektromos átmeneti dipol nyomaték, feltételezve, hogy az átmenet közben a magkoordináták változatlanok. Ezután, sorbafejtve $M_{lu}(Q)$-t a normál koordináták szerint /vagyis figyelembe véve a magrezgéseket/ kapjuk, hogy

$$M_{lu}(Q) = M_{lu}(0) + \sum_r \left(\frac{\partial M_{lu}}{\partial Q_r}\right)_o Q_r + \left[\frac{1}{2} \sum_{r,k} \left(\frac{\partial^2 M_{lu}}{\partial Q_r \partial Q_k}\right)_o Q_r Q_k\right] + .. 1.22.$$

A Franck-Condon elvet figyelembe véve, a megengedett átmeneteknél a gerjesztés után a magkonfiguráció ugyanaz, mint alapállapotban, és a legtöbb molekula egyensulyi magrezgési állapotból indul, igy a sorfejtésből csak a 0-ad rendü tag jelentős, a többi olyan kicsiny, hogy elhagyható. Igy

1.21. a következőképpen irható:

$$B_{la\to ub} = B_{ub\to la} = K|M_{lu}(0)|^2 |\int \Phi^*_{la}\Phi_{ub} dQ|^2 \quad . \qquad 1.23.$$

A b vibrációs szintre elvégezve az összegezést, $a=0$ feltételezéssel:

$$B_{lo\to u} = \sum_b B_{lo\to ub} = K|M_{lo}(0)|^2 \sum_b |\int \phi^*_{lo}\Phi^*_{lb} dQ|^2 = K|M_{lu}(0)|^2 , \qquad 1.24.$$

mivel Φ_{ub} teljes ortonormált rendszert alkot.

Ezek után, felhasználva 1.12.-őt irhatjuk, hogy

$$A_{uo\to l} = \sum_a A_{uo\to la} = \frac{8\Pi h n^3}{c^3} K \cdot |M_{lu}(0)|^2 \sum_a \nu^3_{uo\to la} |\int \Phi^*_{la} \Phi_{uo} dQ|^2 . \qquad 1.25.$$

Itt is érvényes a $\sum_a |\int \Phi^*_{la}\Phi_{uo} dQ|^2 = 1$ normálási feltétel, és

$$\sum_a \nu^3_{uo\to la} |\int \Phi^*_{la}\Phi_{uo} dQ|^2 = \frac{\int f_q(\nu)\, d\nu}{\int f_q(\nu)\, \nu^{-3} d\nu} = \langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} , \qquad 1.26.$$

mert $A_{uo\to l} \; \alpha \int f_q(\nu)\, d\nu$ /ahol az integrálást az egész elektronsávra el kell végezni/.

Igy összevetve 1.19.-et, 1.24.-et, 1.25.-öt és 1.26.-ot adódik, hogy

$$\frac{1}{\tau_o} = k_{FM} = A_{uo\to l} = T \cdot n^2 \cdot \langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} \int_0^\infty \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu , \qquad 1.27.$$

ahol

$$T = \frac{8\Pi \cdot 2{,}303 \cdot 10^3}{c^2 \cdot N_A} \quad .$$

Ha bármelyik állapot degenerált, a jobb oldalt szorozni kell q_l/q_u-val, ahol q a degenerációs fokot jelenti.

Az 1.27. egyenlet $\nu = \frac{c}{\lambda}$ helyettesitéssel a következő alakuvá válik:

$$\frac{1}{\tau_o} = k_{FM} = T' \cdot n^2 \frac{\int f_q(\lambda)\, d\lambda}{\int \lambda^3 f_q(\lambda)\, d\lambda} \int \frac{\varepsilon(\lambda)}{\lambda}\, d\lambda \quad , \qquad 1.28.$$

ahol $T' = T \cdot c^3$.

Strickler és Berg szerint az általuk levezetett formula jól alkalmazható abban az esetben, ha az abszorpciós sáv elég erős /$\varepsilon_{max} \approx 8000$/ , és jól elkülönithető a többi abszorpciós sávtól, mert csak a fő sáv területét szabad a számitásnál figyelembe venni. Az általuk vizsgált anyagokra a 1.27.-ből számitott értékek kb. 10 %-kal kisebbnek adódtak, mint az 1.9. alapján meghatározottak. Az eltérések okaként egyértelmüen a pontatlan méréseket tüntetik fel.

Számos szerző vizsgálta a Strickler-Berg-féle egyenlet teljesülésének feltételeit. Birks és Dyson [2] kimutatták, hogy Strickler és Berg azon feltételezése, hogy alap és gerjesztett állapotban a magkonfigurációk változatlanok, megegyezik a Blohincev-féle tükörszimmetria szabály érvényességének feltételezésével. Ez kimondja, hogy az $\frac{\varepsilon(\nu)}{\nu}$, ill. az $\frac{f_q(\nu)}{\nu^3}$ függvények tengelyesen szimmetrikusak metszéspontjukra, és a tükörszimmetria-frekvencia megegyezik a *0-0* átmenetekhez tartozó tiszta elektronátmeneti frekvenciával. Blohincev [11] szerint ugyanis ez a tükörszimmetria-törvény akkor teljesül, ha az alap és gerjesztett állapothoz tartozó energiaszint szerkezete azonos, a molekulák eloszlása az alap és gerjesztett állapot vibrációs szintjein megegyezik, a megfelelő rendszámu átmeneti gyakoriságok arányosak, vagyis $M_{lu}(Q) = M_{ul}(Q)$.

A tükörszimmetria fennállásakor a molekula gerjesztett és gerjesztetlen állapotainak potenciálgörbéi között hasonló-

SZEGED

ság van, igy a gerjesztett állapotba való átmenetkor a belső molekuláris kölcsönhatás erői változatlanok maradnak. [2]-ben a szerzők számos anyag abszorpciós és emissziós spektrumát vizsgálták és megállapitották, hogy a tükörszimmetria olyan kis magkonfigurációváltozás esetén is megbomlik, amelyre még a Strickler-Berg egyenlet jó eredményt ad. Annyiban módositották az 1.27.-et, hogy figyelembe vették a törésmutató frekvenciától való függését, igy n^2 helyett $\frac{n_f^3}{n_a}$-t irtak, ahol n_f a fluoreszcencia, n_a az abszorpció átlagfrekvenciájához tartozó törésmutató értéket jelenti. A legtöbb oldószer esetén azonban a törésmutató gyakorlatilag független a frekvenciától, igy nem követünk el számottevő hibát, ha n^2-tel számolunk.

A tükörszimmetria-törvény teljesülése esetén viszont az 1.27. ekvivalens a Förster [3] által megadott formulával, mely szerint

$$\frac{1}{\tau_o} = T \cdot n^2 \int_o^\infty (2\nu_o - \nu)^3 \cdot \nu^{-1} \, \varepsilon(\nu) \, d\nu \quad , \qquad 1.29.$$

hullámhosszban kifejezve

$$\frac{1}{\tau_o} = T' \cdot n^2 \int_o^\infty \left(\frac{2}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda}\right)^3 \cdot \frac{1}{\lambda} \, \varepsilon(\lambda) \, d\lambda \quad , \qquad 1.30.$$

ahol $\nu_o = \frac{c}{\lambda_o}$ a tükörszimmetria frekvenciát jelenti. Rezonancia fluoreszcencia esetén pedig az 1.27. egyenlet megegyezik a [4]ben Lewis és Kasha által leirt összefüggéssel,

$$\frac{1}{\tau_o} = T \cdot n^2 < \bar{\nu}^2 > \int_o^\infty \varepsilon(\nu) \, d\nu \quad , \qquad 1.31.$$

ahol $< \bar{\nu}^2 >$ az abszorpció átlagos frekvencianégyzete.

W. R. Ware és B. A. Baldwin [5] szerint a kétféle módon meghatározott sugárzásos átmeneti gyakoriságok közötti eltérések a pontatlan kvantumhatásfok és csillapodási idő értékekből adódnak, mivel a mérési eredmények kiértékelésénél nem veszik figyelembe a reabszorpció és szekunder lumineszcencia által okozott hibákat. P. G. Seybold, M. G.Gouterman és J. Callis [6] szintén a kisérletek pontatlanságát okolja az eltérésekért,ezért kétféle módon, fotometrikusan és kalorimetrikusan is mérték az általuk vizsgált, etanolban oldott fluoreszcein és brómozott származékainak kvantumhatásfokát. Számitásokat végeztek arra vonatkozóan is, hogy az 1.27., 1.29. és 1.31. egyenletek közül melyik adja meg pontosabban τ_o értékét. Azt találták, hogy az 1.31. alapján meghatározott értékek mindig kisebbek, mint a közvetlen mérésből adódó értékek. Az 1.27. és 1.29.-ből adódó τ_o mennyiségek /a tükörszimmetria teljesülése miatt/ jó egyezést mutatnak, és szisztematikusan néhány százalékkal nagyobbnak adódtak a kisérletileg meghatározott értékeknél. Hangsulyozzák, hogyha jelentős késleltetett fluoreszcencia van jelen, akkor nem igaz a $\tau_o = \tau/\eta$ összefüggés. Ezt azzal a ténnyel bizonyitják, hogy vizsgálataik során a fluoreszcein erősen brómozott származékainál, ahol a késleltetett fluoreszcencia már számottevő, ott az abszorpcióból és emisszióból számitott τ_o értékek már kisebbek lettek, mint a kvantumhatásfok és csillapodási időből meghatározott értékek. Szerintük az 1.27. sokkal általánosabb formában is felirható a

következőképpen:

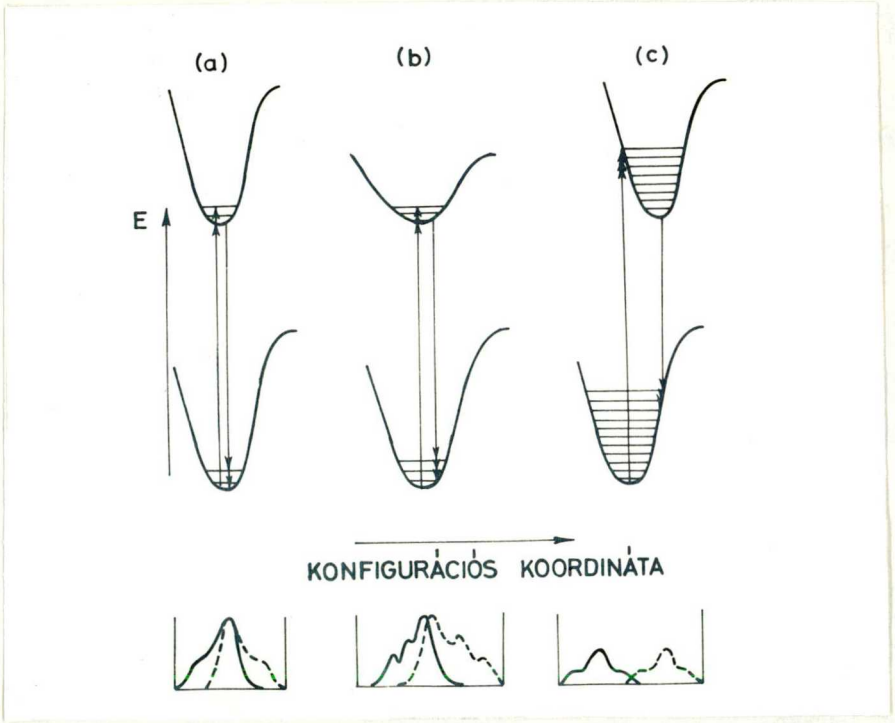
$$\tau_{u,l}^{-1} = T \cdot n^2 < \nu_f^{-p} >^{-1} \frac{g_l}{g_u} \int \frac{(2\nu_o - \nu)^{3-p} \varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \,, \qquad 1.32.$$

ahol $$< \nu_f^{-p} >^{-1} = \frac{\int f_q(\nu) d\nu}{\int \nu^{-p} \cdot f_q(\nu) d\nu} \,,$$

és p bármely valós szám.

Érdekes vizsgálatokat végzett Thomson [8] az 1.27. érvényességére vonatkozóan. Szerinte nem csak a tükörszimmetria törvénynek kell érvényesnek lenni 1.27. teljesitéséhez.

Az 1.22. sorfejtésből csak az első tagot vettük figyelembe, és ezzel azt is feltételeztük, hogy az alap és gerjesztett állapotban a minimális potenciális energiáju helyek is ugyanahhoz a konfigurációs koordinátához tartóznak. Tekintsük ugyanis az 1.2. ábrát. Az 1.2.a. ábrán egy olyan idealizált

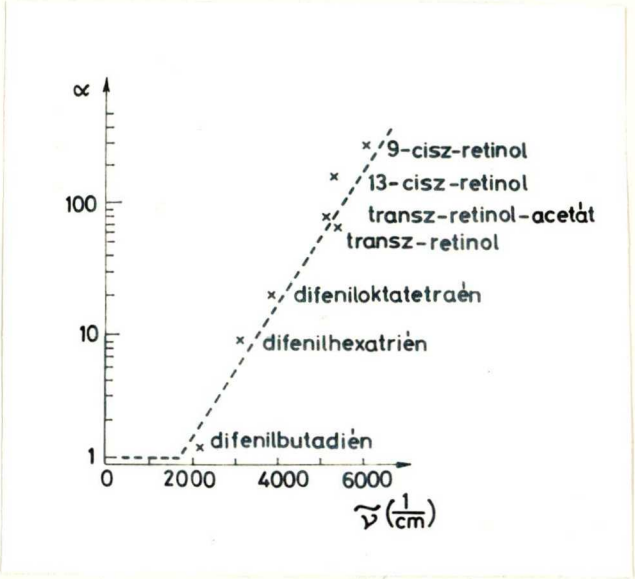


1.2. ábra

molekula alap és gerjesztett állapotához tartozó potenciálgörbéket, ill. abszorpciós és emissziós spektrumait tüntettük fel, amelynél a *0-0* átmenet a legvalószinübb a Franck-Condon-féle elv szerint. Olyan molekulák vizsgálatakor nem követünk el hibát, ha az 1.22. sorfejtésből a *0*-ad rendü tagot vesszük figyelembe. A b. ábrán olyan molekula potenciálgörbéi láthatók, amelyre a gerjesztett és az alapállapot magkonfigurációi nem egyeznek meg és igy hiába a *0-0* átmenet a legerősebb, mégsem alkalmazható az 1.27. összefüggés. A c. ábra olyan esetet mutat, ahol a tükörszimmetria közelitőleg teljesül, de a magok egyensulyi helyzete nem ugyanaz az alap és a gerjesztett állapotban. Vagyis minél nagyobb az egyensulyi helyzetek közötti különbség, annál nagyobb hibát követünk el akkor, amikor az 1.22. sorfejtésből csak a *0*-ad rendü tagot vesszük figyelembe. Mivel a [8]-ban vizsgált retinol poliénekre a *0-0* átmenet tiltott, ezért nem meglepő, hogy $\alpha=\tau_{OM}/\tau_{OS} \approx 100$, ahol $\tau_{OM}=\eta/\tau$, τ_{OS} pedig az 1.27.-ből számitott érték. Hasonló eredményt kapott J. P. Dalle és B. Rosenberg [9] is, akik retinolok egy csoportjára végezték el τ_{OM} és a τ_{OS} összehasonlitását. Ábrázolták a kapott α értékeket az abszorpciós és emissziós spektrum $\Delta\nu=\frac{1}{2}\left(\bar{\nu}_a-\bar{\nu}_e\right)$ stokesi eltolódásának függvényében, ahol $\bar{\nu}_a$ az abszorpció, $\bar{\nu}_e$ az emisszió átlagfrekvenciája. Eredményük szerint $\ln\alpha \approx$ a $\Delta\nu$-vel /1.3. ábra/.

Birks és Birch [7], ill. S. Hotchandani és mun katársai [10] a poliének vizsgálatakor α értékének további paraméterektől való függését vizsgálták. Eredményeik szerint α nő a polién-lánc hosszuságának növekedésével és a hőmérséklet növekedé-

sével. τ_o értéke függ az oldószer-oldat kölcsönhatásától, az oldószer-oldat exciplex formáktól.



1.3. ábra

Az 1.1. táblázat néhány szerves anyag esetén mutatja be a Strickler-Berg-féle egyenlet alkalmazhatóságát, irodalmi adatok alapján. A táblázatban feltüntettük α értékeit is, amelyek főleg a retinol poliének esetén jelentősen eltérnek az ideális *1* értéktől. Az irodalomban α értékének különböző paraméterektől való függését csak nagyon kis kvantumhatásfoku anyagokra végezték el, igy a τ_{OM} értékében nagy hibák lehetnek. Célszerünek látszott ezért a Strickler-Berg-féle egyenlet alkalmazhatóságát olyan anyagokra megvizsgálni, amelyeknek ismertek a pontos abszolut kvantumhatásfok és csillapodási idő értékei. Vizsgálataink eredményeit a 3. fejezetben ismertetjük.

Anyag	Oldószer	τ/ns/	η	τ_{OM}/ns/	τ_{OS}/ns/	α	Irodalom
perilén	benzol	4,9	0,89	5,5	5,1	1,08	[2]
perilén	benzol	4,79	0,89	5,38	4,82	1,12	[1]
perilén	benzol	5,02	0,89	5,65	5,06	1,17	[5]
9-amino-akridin	etanol	15,15	0,99	15,3	15,6	0,98	[5]
9-amino-akridin	etanol	13,87	0,99	14,0	15,6	0,90	[1]
fluoreszcein	0,1 n NaOH	4,62	0,93	4,96	4,7	1,06	[5]
fluoreszcein	viz + NaOH	4,02	0,93	4,32	4,7	0,92	[1]
fluoreszcein	KOH, etanol	3,6	0,96	3,8	4,1	0,93	[6]
rodamin B	etanol	6,16	0,97	6,34	6,19	1,02	[1]
kinin-szulfát	1 n H_2SO_4	20,1	0,54	37,2	27,0	1,38	[2]
kinin-szulfát	1 n H_2SO_4	19,4	0,54	35,9	27,0	1,33	[5]
tripaflavin	etanol, viz	3,34	0,77	4,34	3,64	1,20	[16]
antracén	benzol	4,0	0,256	15,6	14,3	1,09	[2]
antracén	benzol	4,27	0,256	16,7	13,52	1,24	[5]
9,10-difenilantracén	benzol	7,37	0,84	8,77	8,9	0,99	[5]
difenil butadién	ciklohexán	0,8	0,44	1,8	1,5	1,20	[2]
difenil hexatrién	benzol	6,9	0,80	8,6	1,5	5,73	[2]
difenil oktatetraén	benzol	1,9	0,48	49,0	2,3	21,30	[2]
transz retinol	izopentán, EPA	4,7	0,024	200,0	2,7	74,07	[9]
	EPA	5,8	0,010	600,0	2,8	214,29	[9]
transz retinol acetát	izopentán	6,0	0,021	280,0	2,9	96,55	[9]
	EPA	4,6	0,004	1100,0	2,9	379,31	[9]
13-cisz retinol	izopentán	6,6	0,008	800,0	3,6	222,22	[9]
	EPA	4,2	0,001	1200,0	3,3	363,64	[9]
9-cisz retinol	izopentán	6,0	0,011	550,0	3,6	152,78	[9]
	EPA	4,0	0,001	1650,0	3,6	444,44	[9]

1.1. táblázat

1.3. A természetes csillapodási idő meghatározása a Sztyepanov összefüggés és a tükörszimmetriareláció felhasználásával

A lumineszkáló oldatok abszorpciós és emissziós spektrumai között Sztyepanov adott meg egy univerzális kapcsolatot [61], melynek továbbfejlesztése [62], ill. pontositása elvezet a természetes csillapodási idő egy ujabb számitási módjához. Az eredeti Sztyepanov-féle összefüggés szerint, ha az oldat lumineszkáló molekuláira a gerjesztett elektronállapot rezgési alnivóin az oldat T hőmérsékletének megfelelő eloszlás a fluoreszcencia csillapodási idejéhez képest rövid időn belül kialakul és az alapelektronállapot rezgési alnivói között az optikai átmenetek elhanyagolhatóak, akkor

$$f_q(\nu) = Dk(\nu)\,\nu^2\, e^{-h\nu/kT}\,\alpha W_q(\nu) \quad , \qquad 1.33.$$

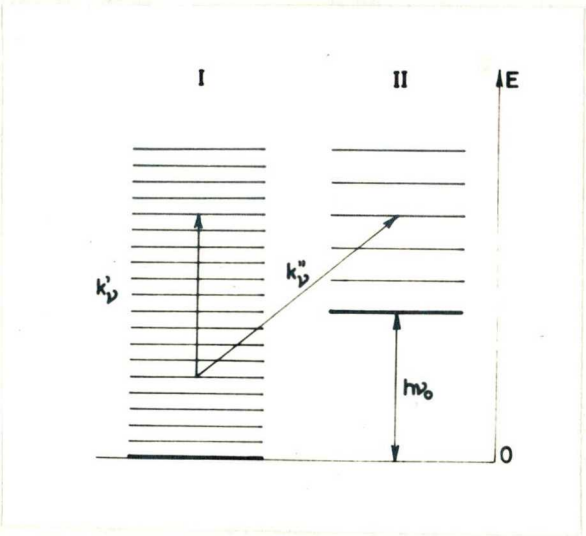
ahol $W_q(\nu)$ az oldat hőmérsékleti sugárzásának kvantumspektruma, D a frekvenciától független mennyiség, h a Planck-, k a Boltzmann állandó, T a környezet hőmérséklete.

A kisérleti vizsgálatok során kiderült, hogy a kisebb frekvenciák tartományában nem teljesül az 1.33. összefüggés, vagyis a lumineszcenciaspektrum nem arányos a hősugárzás kvantumspektrumával. Ezt Ketskeméty, Dombi és Horvai [62] azzal magyarázták, hogy az 1.33. csak a kvantumhatásfokfüggvény frekvenciától független tartományában érvényes, és megmutatták, hogy kisebb frekvenciák tartományában a következő, un. módositott Sztyepanov reláció használható.

$$f_q(\nu) = D' \, \eta_q(\nu) \, k(\nu) \, \nu^2 \, e^{-h\nu/kT} \, \alpha\eta_q(\nu) \, W_q(\nu) \quad . \qquad 1.34.$$

Itt D' szintén egy frekvenciától független mennyiség, amely mint látni fogjuk magában foglalja a természetes csillapodási időt is.

D' meghatározásához az 1.34. levezetésénél alkalmazott feltételeket kell figyelembe venni. Nevezetesen: a vizsgált oldat csak egyfajta lumineszkáló molekulát tartalmaz, az oldószer abszorpciója elhanyagolható, érvényes a Lambert-Beer törvény és a molekulák az 1.4. ábrán bemutatott termsémával



1.4. ábra

jellemezhetők. A termodinamikai egyensuly esetén ekkor érvényes Kirchhoff-törvénye, azaz

$$\frac{e_\nu}{k_\nu} = K_\nu = \frac{n^2}{c^2} \, h\nu^3 \, e^{-h\nu/kT} \quad , \qquad 1.35.$$

ahol e_ν a Planck-féle emissziós, k_ν az abszorpciós koefficiens, K_ν a sugárzás specifikus intenzitása. A k_ν és e_ν

SZEGED

két részre bontható, aszerint, hogy I.-I., vagy I.-II. átmenetekhez tartoznak-e, igy

$$k_\nu = k'_\nu + k''_\nu \quad , \quad e_\nu = e'_\nu + e''_\nu \quad , \qquad 1.36.$$

és a mikroszkópikus reverzibilitás elvének érvényességét feltételezve

$$\frac{e_\nu}{k_\nu} = \frac{e''_\nu}{k''_\nu} = \frac{e'_\nu}{k'_\nu} \quad . \qquad 1.37.$$

Ha gerjesztés után emisszió csak k''_ν un. aktiv abszorpció hatására következik be, akkor

$$\eta_q(\nu) \alpha \frac{k''_\nu}{k_\nu} \quad \text{és} \quad h\nu f_q(\nu) \alpha \; e''_\nu = k''_\nu \; K_\nu \quad . \qquad 1.38.$$

A kvantumhatásfok két tényező szorzataként irható,

$$\eta_q(\nu) = \eta^*_q(\nu)\, \eta_{qmax} = \frac{k''_\nu}{k_\nu} \frac{k_{FM}}{kM} \quad , \qquad 1.39.$$

ahol k''_ν / k_ν annak a valószinüsége, hogy a molekula egy ν frekvenciáju foton elnyelésével gerjesztett állapotba kerül, a második tényező pedig 1.4. egyenletnek megfelelően a sugárzásos átmeneti gyakoriság és az össz-átmeneti gyakoriság hányadosa.

Ha a termodinamikai egyensuly a gerjesztés stacionárius intenzitásának csekély volta miatt nem bomlik meg és a fluoreszcenciafény nem poláros, akkor $\frac{2e''_\nu}{h\nu}$ ama fotonok száma, amelyet a térfogategységben lévő, $N \cdot e^{-h\nu_o/kT}$ számu gerjesztett molekula kibocsát térszög-, idő- és frekvenciaegységenként.

$$\frac{2e''_\nu}{h\nu} = \frac{1}{4\Pi} Ne^{-E_o/kT} \cdot k_{FM} f_q(\nu) \quad , \qquad 1.40.$$

/$N[cm^{-3}]$ a térfogategységben lévő molekulák számát jelenti/.

Mivel $k_{FM} = \frac{\eta_{qmax}}{\tau}$, igy 1.35., 1.36., 1.39., 1.40. alapján

$$f_q(\nu) = \frac{8\Pi n^2 \tau}{c^2 N \eta_{max}^2} \eta_q(\nu) k(\nu) \nu^2 e^{\frac{-h(\nu-\nu_o)}{kT}} \quad . \qquad 1.41.$$

Vagyis az 1.34.-ben szereplő $D' = \frac{8\Pi n^2 \tau}{c^2 N \eta_{qmax}^2}$.

Ismert, hogy $N = N_A \cdot C \cdot 10^{-3}$, $k(\nu) = 2{,}303 \cdot \varepsilon(\nu) \cdot C$, igy

$$\frac{\eta_{qmax}}{\tau} \cdot \frac{\eta_{qmax}}{\eta_q(\nu)} = \frac{8\Pi \cdot n^2 \cdot 2{,}303 \cdot 10^3}{c^2 \cdot N_A} \cdot \frac{\nu^2 \varepsilon(\nu)}{f_q(\nu)} e^{\frac{-h(\nu-\nu_o)}{kT}} \qquad 1.42.$$

Abban a frekvenciatartományban, ahol $\eta_{qmax} = \eta_q(\nu)$

$$\frac{1}{\tau_o} = k_{FM} = \frac{\eta_{qmax}}{\tau} = 1{,}068 \cdot 10^{-40} \cdot n^2 \cdot \frac{\nu^2 \varepsilon(\nu)}{f_q(\nu)} e^{\frac{-h(\nu-\nu_o)}{kT}} \quad . \qquad 1.43.$$

Horvai [12] kimutatta, hogy a Blohincev-féle tükörszimmetria reláció is kapcsolatba hozható a természetes csillapodási idővel a következőképpen:

$$\frac{f_q(\nu)}{\nu^3} = \frac{8\Pi n^2 \tau}{c^2 N \eta_{qmax}^2} \cdot \eta_q(\nu) \frac{k(\nu')}{\nu'} \quad , \qquad 1.44.$$

ahol $\nu' = 2\nu_o - \nu$, vagy 1.42.-nél alkalmazott jelölésekkel

$$\frac{1}{\tau_o} \frac{\eta_{qmax}}{\eta_q(\nu)} = \frac{\eta_{qmax}}{\tau} \cdot \frac{\eta_{qmax}}{\eta(\nu')} = 1{,}068 \cdot 10^{-40} \cdot n^2 \frac{\varepsilon(\nu')}{\nu'} \cdot \frac{\nu^3}{f_q(\nu)} \qquad 1.45.$$

Igy tehát abban a frekvenciatartományban, ahol $\eta_{qmax} = \eta_q(\nu)$ 1.45.-ből is számitható τ_o értéke.

Ahhoz, hogy 1.43. és 1.45. egyenletekből való számitások reális értéket adjanak, szükség van a tükörszimmetria-frekvencia értékének pontos ismeretére.

ν_o meghatározása többféleképpen történhet. Egyrészt a Blohincev-féle tükörszimmetria-reláció alapján, ábrázolva az $\frac{\varepsilon(\nu)}{\nu}$ és $\frac{f_q(\nu)}{\nu^3}$ spektrumait közös koordináta rendszerben, a frekvencia függvényében olyan normálással, hogy maximumaikban az *1* értéket vegyék fel. Másrészt az 1.43. és 1.45. összevetésével két egyszerübb szimmetrikus függvényhez jutunk:

$$\varphi_a(\nu) = \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu}\,\eta_q(\nu)\,e^{-h\nu/2kT}\left(= \frac{\varepsilon(\nu')}{\nu'}\,\eta_q(\nu')\,e^{\frac{-h\nu'}{2kT}}\right), \qquad 1.46.$$

$$\varphi_f(\nu) = \frac{f_q(\nu)}{\nu^3}\,e^{\frac{h\nu}{2kT}}\left(=\frac{f_q(\nu')}{\nu'^3}\cdot e^{\frac{h\nu'}{2kT}}\right). \qquad 1.47.$$

$\varphi_a(\nu)$ ill. $\varphi_f(\nu)$ szimmetrikusak a ν_o frekvenciára és a ν_o helyen szélsőértékük van. Igy ezen függvények szélsőértékhelyei adják ν_o-t. A háromféleképpen meghatározott ν_o értéke általában jó egyezést mutat.

τ_o-nak az 1.43. és az 1.45. egyenletekből való meghatározásánál hiba adódhat abból, az irodalomban jól ismert tényből is, hogy az 1.34. függvény logaritmusát, az

$$F(\nu) = \ln k(\nu) + 2\ln(\nu) + \ln\eta_q(\nu) - \ln f_q(\nu) = \frac{h\nu}{kT} + C \qquad 1.48.$$

függvényt ábrázolva, egy olyan egyenest kapunk, amelynek meredekségéből számitott $T^* \neq T$ és T^* általában nagyobb, mint T.

A jelenség magyarázatára többfajta nézet alakult ki, illetve az eltérés többféle, egymástól független okra, a Sztyepanov összefüggésnél használt valamely feltétel megsértésére vezethető vissza.

a, Aljencev és Pahomücseva [63] szerint $T^* > T$ nem molekulán belüli, illetve molekulák közötti kölcsönhatással, hanem szennyezésekkel, vagyis többféle abszorbeáló részecske jelenlétével függ össze.

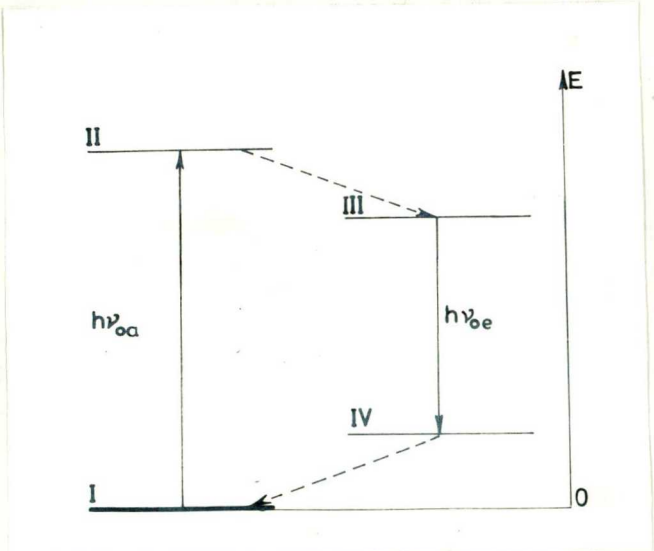
b, Intézetünkből számos szerző foglalkozott a $\Delta T = T^* - T > 0$ jelenség értelmezésével / pl. [64], [62], [4], [65], [66]/. Szerintük az eltérést Sztyepanov azon feltételének megsértése okozza, amely szerint gerjesztett állapotban T hőmérsékletnek megfelelő egyensulyi eloszlás alakul ki. Mivel a gerjesztett állapot átlagos időtartama alatt, a ΔT hőmérséklet különbségnek megfelelő belső energia környezetbe való vándorlása nem megy végbe, igy a gerjesztett állapotban egy magasabb hőnérséklethez tartozó egyensulyi eloszlás jön létre. Ezt bizonyitja az a tény is, hogy a lumineszcencia spektrum alakja kismértékben függ a gerjesztés frekvenciájától, ΔT nő a dinamikus kioltó koncentrációjának növelésével vagy az oldószer viszkozitásának növelésével. Nem szabad figyelmen kivül hagyni azonban azt, hogy a T^* csak egy un. effektiv hőmérséklet, amely nem biztos, hogy megegyezik a molekula körül gerjesztett állapotban kialakuló lokális hőmérséklettel, mert a T^* számitásánál a T hőmérséklethez tartozó abszorpciós és a lokális hőmérséklethez tartozó emissziós spektrumot vesszük figyelembe.

Ezt az elgondolást használja fel R. L. Von Metter és R. S. Knox [67], akik a Sztyepanov összefüggéshez hasonló kapcsolatot találtak az abszorpciós és emissziós spektrumok között.

$$I(\nu, T, T') = \ln \frac{f_q(\nu, T')}{\nu^2 k(\nu, T)} = -\frac{h\nu}{kT'} + \ln \frac{k(\nu, T')}{k(\nu, T)} + \text{konst} \quad . \qquad 1.49.$$

Itt T' a lokális, T a környezeti hőmérsékletet jelenti.

c, Nyeporent [68] a lumineszkáló molekulák egy másik csoportjának vizsgálatakor arra a következtetésre jutott, hogy elképzelhető, miszerint a gerjesztett molekulák a gerjesztett állapot élettartama alatt kölcsönhatásba lépnek környezetükkel. A környezetben a dielektromos relaxációhoz hasonló folyamatot váltanak ki és ennek következtében a gerjesztett molekulák elektronenergiája a csillapodási idő alatt megváltozik, legtöbb esetben csökken. Ezért a rendszer csak egy un. négyszintes termsémával jellemezhető /1.5. ábra/. Ebből következően az abszorpcióhoz és az emisz-



1.5. ábra

szióhoz tartozó tiszta elektronátmeneti energiák különböznek:

$$\nu_{oa} - \nu_{oe} = \Delta\nu \quad .$$

Horvai [12] végzett vizsgálatokat arra vonatkozóan, hogy a szerves festékoldatok esetén a $\Delta\nu \neq 0$ feltételezésnek van-e reális alapja. A Sztyepanov összefüggést a következő formában használta:

$$F(\nu) = \ln \eta_q(\nu) + \ln k(\nu) + 2 \ln(\nu) - \ln f_q(\nu+\Delta\nu) = \frac{h\nu}{kT} + \text{konst}, \quad 1.50.$$

ahol a $\Delta\nu$-t ugy választotta meg, hogy $F(\nu)$ meredeksége éppen a környezet T hőmérsékletét adja meg. Megállapitása szerint $\Delta\nu$-t tulságosan nagynak kellett választania, ezért nem tartotta valószinünek, hogy valóságos fizikai jelentéssel birna.

Mazurenko [69] munkája nyomán R. L. Van Metter és R. S. Knox [67] kidolgozták a Sztyepanov összefüggés módositott formáját arra az esetre, ha a molekulára az 1.5. termséma érvényes. Ha a molekula környezetének fluktuációs ideje nagyobb, mint a lumineszcencia csillapodási ideje /un. inhomogén kiszélesedés/, akkor perturbációszámitással a következő kapcsolatot találták:

$$I'(\nu) = \ln \frac{f_q(\nu)}{\nu^2 k(\nu)} = -\frac{h\nu}{kT'} + \text{konst} \quad , \qquad 1.51.$$

ahol

$$T' = \frac{a^2 + b^2}{a^2} T, \quad a \text{ és } b \text{ konstansok a modell szá-}$$

mitásnál alkalmazott abszorpcióhoz és fluktuációhoz tartozó Gauss eloszlások konstansai.

Feltételezhető, hogy az általunk vizsgált festékoldatokra azokban az esetekben, amikor $\Delta T > 0$ adódott, a jelenség magyarázatára a b, pontban tárgyalt jelenség ad magyarázatot.

SZEGED

Ezért, bár T^* nem egyezik meg pontosan a lokális hőmérséklettel, célszerü az 1.43. összefüggés felhasználásánál T^* értékével számolni.

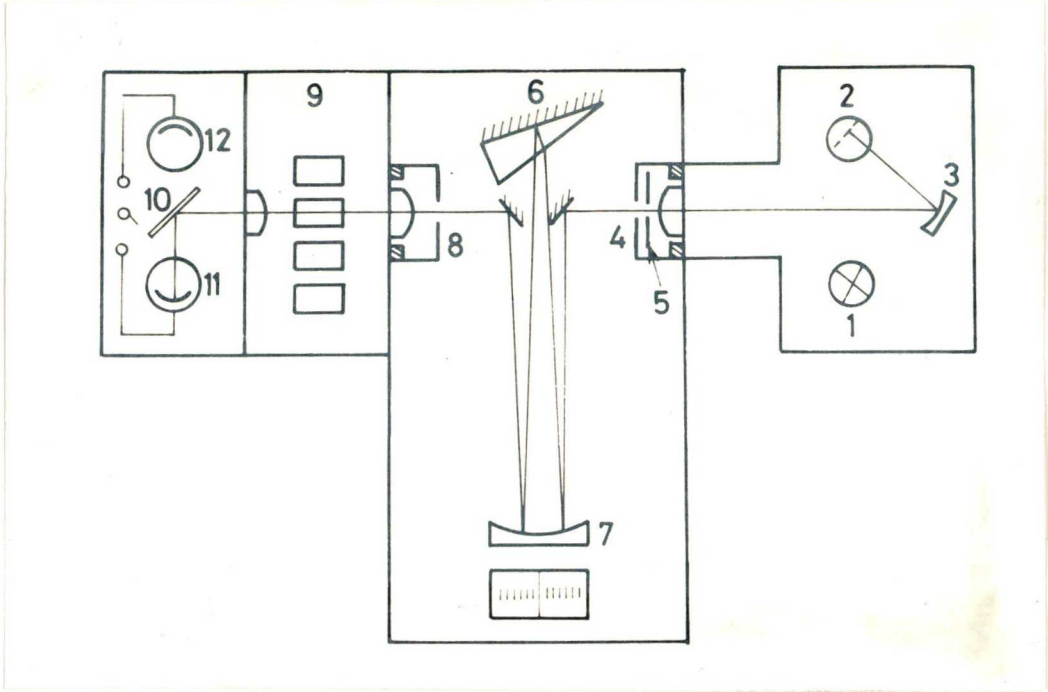
1.43. és 1.44. összefüggések segitségével vizsgálható az abszorpciós és emissziós spektrumok átfedési tartományában, ill. a tükörszimmetria teljesülésének frekvenciatartományában a τ_o mennyiség frekvenciafüggése is, amelyre a Strickler-Berg egyenlet nem ad lehetőséget. A tapasztalat azt mutatja, hogy az 1.43. és 1.44.-ből sokkal nagyobb hibával határozható meg τ_o, mint a Strickler-Berg egyenletből, az alkalmazandó szigoru feltételek miatt és azért, mert a spektrumok felvételénél elkövetett mérési hibák hatványozottan jelentkeznek.

2. Mérő módszerek, mérési eljárások

Célkitüzéseink megvalósitásához szükségünk volt az abszorpciós és emissziós spektrumok ismeretére, a kvantumhatásfokok abszolut értékeinek és hullámhosszfüggésének, valamint a csillapodási idő értékek meghatározására. Az előbb felsorolt paraméterek közül csak az abszorpciós spektrum határozható meg közvetlenül mérés utján, a valódi lumineszcencia jellemzők a reabszorpció és szekunder lumineszcencia zavaró hatásának figyelembevételével adhatók meg. Ebben a fejezetben a méréseinknél alkalmazott kisérleti berendezéseket, a mérési eredmények megadásához szükséges kiértékelési eljárásokat, az irodalomban leirt kvantumhatásfok-mérési módokat, valamint a vizsgált festékek összetételét és kiválasztásuk szempontjait irjuk le.

2.1. Az abszorpciós és emissziós spektrumok felvétele

Az abszorpciós spektrumokat OPTON PMQ 3 spektrofotométeren vettük fel. A készülék müködési elvét vázlatosan a 2.1. ábra mutatja. A 180 nm - 325 nm-es hullámhossztartományba eső fénysugarak előállitására H 30 DS tipusu deutériumlámpa /1/, 325 nm - 2500 nm-ig 6 V 30 W-os wolframszálas izzólámpa /2/ szolgál. A megfelelő fényforrás fényét elforgatható tükörrel /3/ juttatjuk a monokromátor belépő résére /4/. A rés mögött a rezgőblende modulálja a fénysugarakat. A modulált fény egy siktükör és a 330 mm fókusztávolságu kollimátortükör /7/ segitségével a 30°-os törőszö-



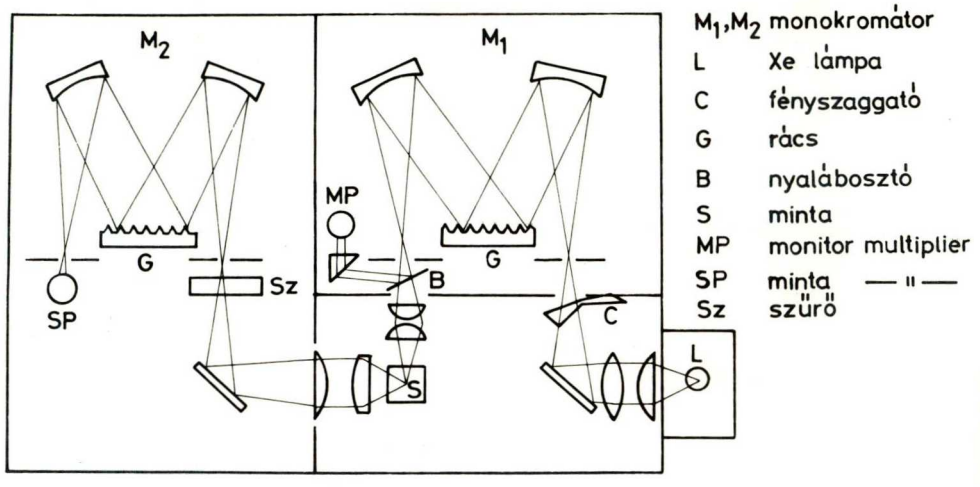
2.1. ábra

gü, 2 cm bázishosszu, Littrow elrendezésü kvarcprizmára jut /6/. A kilépő rés /8/ szélességétől és a beállitott λ hullámhossztól függő, $\lambda \pm \frac{1}{2} \Delta\lambda$ hullámhossztartományba eső fény lép ki a monokromátorból. A szórt fény kiküszöbölése a kilépő rés elé helyezhető szürőkkel történik, igy a szórt fény a kivánt hullámhosszuságu fény intenzitásának maximum 0,1 %-a lehet. A monokromatikus fénynyaláb a küvettatartóba /9/ jut. A küvettatartóba egyszerre négy küvetta helyezhető, ezek egy tolókar segitségével huzhatók a fényutba. A rétegvastagság 0,001 cm-től 5 cm-ig változtatható. Erre azért van szükség, mert az E extinkciót -0,2-től +3,7-ig tudjuk mérni. A Lambert-Beer-féle törvényből pedig következik, hogy

$$E = \varepsilon(\lambda)\ C \cdot l \qquad 2.1.$$

ahol $\varepsilon(\lambda)$ a vizsgálandó anyagra jellemző moláris dekadikus extinkciós koefficiens, C a koncentráció M-ben és l a rétegvastagság cm-ben. A rétegvastagságot mindig ugy választottuk ki, hogy a mérési tartományt optimálisan ki tudjuk használni. Az extinkciómérés ugy történik, hogy a müszer tiszta oldószerrel történő nullázása után az oldatot tartalmazó küvettát toljuk a fényutba. Ekkor a küvettára érkező fény egy része elnyelődik az oldatban, az áthaladó rész egy tükör /10/ segitségével, vagy az RC IP 28 fotoelektronsokszorozóra /11/ /180 -800 nm/, vagy a PbS fotoellenállásra /12/ /800 - 3000 nm/ jut. Ennek fotoárama egy erősitő és logaritmusképző áramkörön áthaladva felerősödik és a digitális kijelzőn közvetlenül az extinkciót olvashatjuk le. Mérési hiba adódhat a hullámhossz pontatlan beállitásából, helytelenül megválasztott szürő használatából, az oldatok hibás beméréséből, a küvetta nem megfelelő tisztitásából és abból is, hogy a multiplierre nem csak a mintán áthaladó fény, hanem a mintából kilépő lumineszcencia fény is juthat. A készülék pontos beállitása után a müszer jelének reprodukálhatósága 0,1 %. A felsorolt hibalehetőségeket figyelembe véve megállapitható, hogy az abszorpciómérésnél elkövetett hiba < 2 %.

Az emissziós spektrumokat PERKIN-ELMER MPF-44 A fluoreszcenciaspektrofotométeren, /2.2. ábra/ ill. egy házilag összeállitott készüléken /lsd. 2.2.1.b/ vettük fel. A PERKIN ELMER készüléken a fényforrás 150 W-os xenonlámpa. A készülékben a gerjesztésre szolgáló M_1 és a lumineszcencia fény bontására



2.2. ábra

szolgáló M_2 monokromátor is Czerny-Turner monokromátor, 1200 vonal/mm-es rácsokkal. A berendezés digitális hullámhossz-számlálóval van ellátva, amelynek pontossága ± 0,3 nm. A monokromátorok feloldóképessége 0,2 nm, a hullámhossztartomány 200 nm-től 1200 nm-ig terjed. Spektrális sávszélességük 0,5 nm-től 20 nm-ig folyamatosan beállitható. A hullámhossz automatikusan változtatható, a készülék hullámhossz dobja 6 sebességfokozattal rendelkezik. A mintából a gerjesztés irányára merőlegesen kilépő lumineszcencia fény jut a detektorba. Ezért célszerü kis koncentrációju oldatokat használni, ahol a gerjesztő fény abszorpciója gyenge. Ilyen megfigyelés esetén

a fluoreszcencia fényen kivül legfeljebb az oldatban szóródó fény jut megfigyelésre, amit megfelelő szürő alkalmazásával kiküszöbölhetünk. A lumineszcencia fény az M_2 monokromátorra jut, amelynek hullámhossz dobja fokozatosan, a beállitott sebességnek megfelelően léptethető a következő hullámhosszra és egy előre megadható időállandónak megfelelő ideig kerül az éppen beállitott hullámhosszu fény a multiplierre. Fluoreszcenciás méréseknél célszerü a megfigyelő rést a lehető legkisebbre, a gerjesztő oldalon lévő rést pedig nagyobbra választani, mert a fluoreszcencia spektrum kevéssé függ a gerjesztő fény hullámhosszától, mig az emissziónál a pontos mérésekhez szükséges a lehető legkisebb sávszélesség. 200 - 950 nm-ig R 446 F tipusu, 900 - 1200 nm-ig R 406 tipusu fotoelektronsokszorozó használható. A multiplier fotoáramát a beállitástól függően 0,3; 1,5; ill. 3 sec-ig átlagolja a készülék és az igy kapott jel jut az erősitőrendszeren keresztül az X-Y iróra. A mérés pontosságának fokozása miatt célszerü az automatikus hullámhosszváltót a lehető legkisebb /15 nm/min/ sebességre kapcsolni. Az igy felrajzoltatott spektrum az un. külső fluoreszcencia spektrum, amit korrigálni kell a fotoelektonsokszorozó és monokromátor rendszer hullámhossztól függő spektrális érzékenységére és az oldatban létrejövő reabszorpcióra. Az általunk választott kisérleti körülmények között a szekunder lumineszcenciának nincs spektrális hatása. A valódi fluoreszcencia spektrumot a mért adatokból a következő összefüggés alapján számithatjuk ki [3]:

$$f_q(\lambda)\,d\lambda' = KI_f(\lambda')\,Q(\lambda')\,\frac{\beta}{1-e^{-\beta}}\,, \qquad 2.2.$$

ahol $I_f(\lambda')$ a közvetlenül mért lumineszcencia intenzitás, $Q(\lambda')$ a készülék spektrális érzékenysége, $\beta = 2{,}3026 \cdot \varepsilon(\lambda') \cdot C \cdot l$, K pedig a normálási faktor.

2.2. A lumineszcencia kvantumhatásfok mérési módszereinek áttekintése

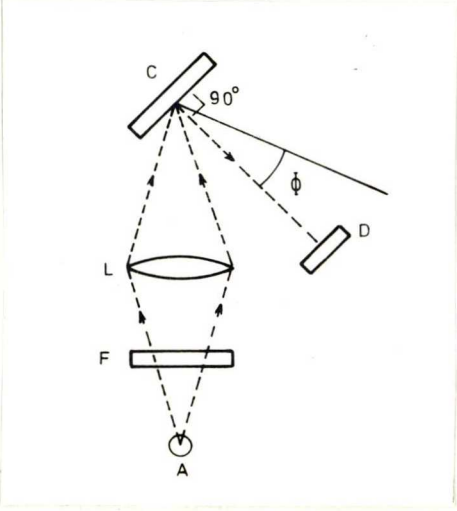
A kvantumhatásfok vizsgálatoknál két lényeges feladatot kell megoldani. Meg kell adni a kvantumhatásfok abszolut értékét és a hatásfokot a hullámhossz függvényében. Az irodalomban közölt kvantumhatásfok-értékek nagy szórást mutatnak, ezért célszerünek látszik a kvantumhatásfok-mérő módszerek áttekintése, és a vizsgálandó anyagok kvantumhatásfok-értékének többféle mérési módszerrel való meghatározása, valamint a kapott eredmények összevetése.

2.2.1. A Vavilov módszer

2.2.1.a, Irodalmi áttekintés

A lumineszcencia kvantumhatásfok-mérések 1924-ben kezdődtek, amikor Vavilov leirta az első megbizható módszert az oldatok kvantumhatásfokának mérésére [84]. A módszer alapvetően egy helyettesitő eljárás, ami azt jelenti, hogy a vizsgálandó oldat lumineszcencia intenzitásának megmérése után az oldat helyére egy magnézium-oxid lapot helyezett, amelyről a szóródó fény intenzitásának detektálásával, az MgO reflexióképességének ismeretében meghatározta a gerjesztő fény intenzitását. Ebben az esetben a detektorrendszer ugy helyezkedett

el, hogy a gerjesztés és a megfigyelés iránya kis szöget zárjon be egymással /kb. 10°/. Ez a kvantumhatásfok-mérő módszer az irodalomból is jól ismert, ezért most csak egy lehetséges kisérleti megvalósitást ismertetünk. A 2.3. ábrán a Melhuish által [39] ajánlott kisérleti elrendezés látható.



2.3. ábra

Az A fényforrásból jövő fényt az F interferenciás szürővel monokromatikussá téve az L lencse segitségével a K kis területére fókuszáljuk. K egyrészt a vizsgálandó oldatot tartalmazó, l rétegvastagságu küvettát, másrészt a frissen füstölt magnézium-oxid lapot jelenti. A mért adatokból az abszolut kvantumhatásfok értéke a következő módon számitható ki [25]:

$$\eta = 4 \frac{K_s}{K_e} \frac{D_e}{D_s} \frac{r}{T_s T_e} n^2 \quad , \qquad 2.3.$$

ahol K a detektor érzékenysége, D a detektornak a fluoreszcencia ill. reflektált fény intenzitásával arányos jele, n az oldat törésmutatója, r az MgO reflexiósebessége, T a küvetta falának

SZEGED

transzmissziója a gerjesztés, ill. a megfigyelés hullámhosszán, s és e indexek a szórt, ill. emittált fotonokra utalnak.

2.2.1.b, A mérésünknél alkalmazott berendezés

Méréseink előtt a következő meggondolásokat kellett elvégeznünk arra nézve, hogy a detektált fotoáramokból hogyan fejezhető ki a lumineszcencia kvantumhatásfoka [19]. A küvettában x mélységben lévő dV térfogatelem a υ szögben beeső, E_λ intenzitású fényből

$$E_\lambda \frac{\cos\upsilon}{\cos\upsilon_1} e^{-k(\lambda)\frac{x}{\cos\upsilon_1}} k(\lambda)\,dV \qquad 2.4.$$

darab fotont nyel el. A 2.4. formulában υ_1 az oldat belsejében a gerjesztő fénynek a beesési merőlegessel bezárt szöge, $k(\lambda) = 2{,}3026 \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot C \cdot l$, ahol $\varepsilon(\lambda)$ a moláris dekadikus extinkciós koefficiens, C koncentrió, l a rétegvastagság. A $d\lambda'$ intervallumba eső fotonok száma pedig

$$E_\lambda \frac{\cos\upsilon}{\cos\upsilon_1} e^{-k(\lambda)\frac{x}{\cos\upsilon_1}} k(\lambda)\,dV f_q(\lambda')\,d\lambda'\eta_\lambda \quad , \qquad 2.5.$$

ahol $f_q(\lambda')$ a normált fluoreszcencia kvantumspektrum, η_λ a valódi kvantumhatásfok.

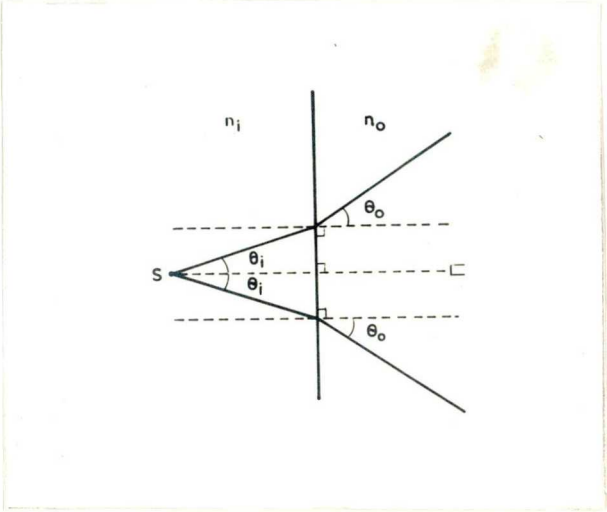
A kvantumáramsürüség /egységnyi felületről, egységnyi térszögbe 1 sec alatt kibocsátott fotonok száma/

$$\frac{\rho}{4\Pi n^2}\,\eta_\lambda E_\lambda \frac{\cos\upsilon}{\cos\upsilon_1} e^{-k(\lambda)\,l\,\frac{x}{\cos\upsilon_1}} k(\lambda)\,dV f_q(\lambda')\,d\lambda' e^{-k(\lambda')x} \frac{1}{dz\,dy},$$

ahol ρ a Fresnel-féle formulával számitható, a reflexiós veszteséget figyelembe vevő faktor, n az oldat törésmutatója. Az

n^2-es tényező a kilépéskor létrejövő szögnagyobbodást veszi figyelembe /2.4. ábra/, mivel ha I_1 a fény intenzitása a mintán belül és I_o a mintából kilépve, akkor

$$I_1 \approx I_o \frac{n_1^2}{n_o^2} = I_o n^2 \quad . \qquad 2.7.$$



2.4. ábra

A 2.6. kifejezés megadja a dV elemi térfogatból kilépő fotonok számát, monokromatikus gerjesztés esetére. Integrálni kell a teljes térfogatra, és nem teljes monokromatikus gerjesztés esetén λ-ra is. Elvégezve az integrálást

$$B(\lambda') = \frac{\rho}{4\Pi n^2} \eta_\lambda f_q(\lambda') \int_o^\infty E_\lambda \cos\upsilon\alpha^* \left(1 - e^{\frac{-(\alpha+\beta)}{\alpha^*+\beta}}\right) d\lambda \quad , \qquad 2.8.$$

ahol $\alpha = k(\lambda)\, l$, $\beta = k(\lambda')\, l$, $\alpha^* = \frac{\alpha}{\cos\upsilon_1}$, η_λ nem széles gerjesztő sáv esetén konstansnak vehető.

E_λ meghatározására helyezzünk a küvetta belsejébe a magnézium-oxid lapot, amelynek az r reflexiós tényezője ismert /r=0,975/. A Beer törvény szerint

$$E_\lambda \cos\upsilon = \frac{\Pi}{r} I_g(\lambda)\, Q(\lambda) \qquad 2.9.$$

és

$$B(\lambda) = I_f(\lambda')\, Q(\lambda') \quad , \qquad 2.10.$$

ahol I_g ill. I_f a megfelelő fotoáramokat, Q pedig a detektorrendszer érzékenységét jelentik.

Legyen $I_g^*(\lambda)$ a gerjesztő fény maximális intenzitásánál 1-re szorzott eloszlásfüggvény, ekkor

$$I_g(\lambda) = I_g^*(\lambda) \cdot I_{gmax} \quad , \qquad 2.11.$$

Ekkor a 2.8., 2.9., 2.10., 2.11. egyenletek összevetésével, η_λ-ra kifejezve:

$$\eta_\lambda = \frac{I_f(\lambda')}{I_{qmax}} \cdot \frac{4n^2 r Q(\lambda')}{\rho f_q(\lambda') \int_0^\infty I_g^*(\lambda)\, Q(\lambda)\, \alpha^* \left(1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)}{\alpha^*+\beta}}\right) d\lambda} \quad . \qquad 2.12.$$

Ha $\alpha^*+\beta < 0{,}25$, α és β kifejezéseket behelyettesitve és a sorfejtésből csak az első két tagot figyelembe véve:

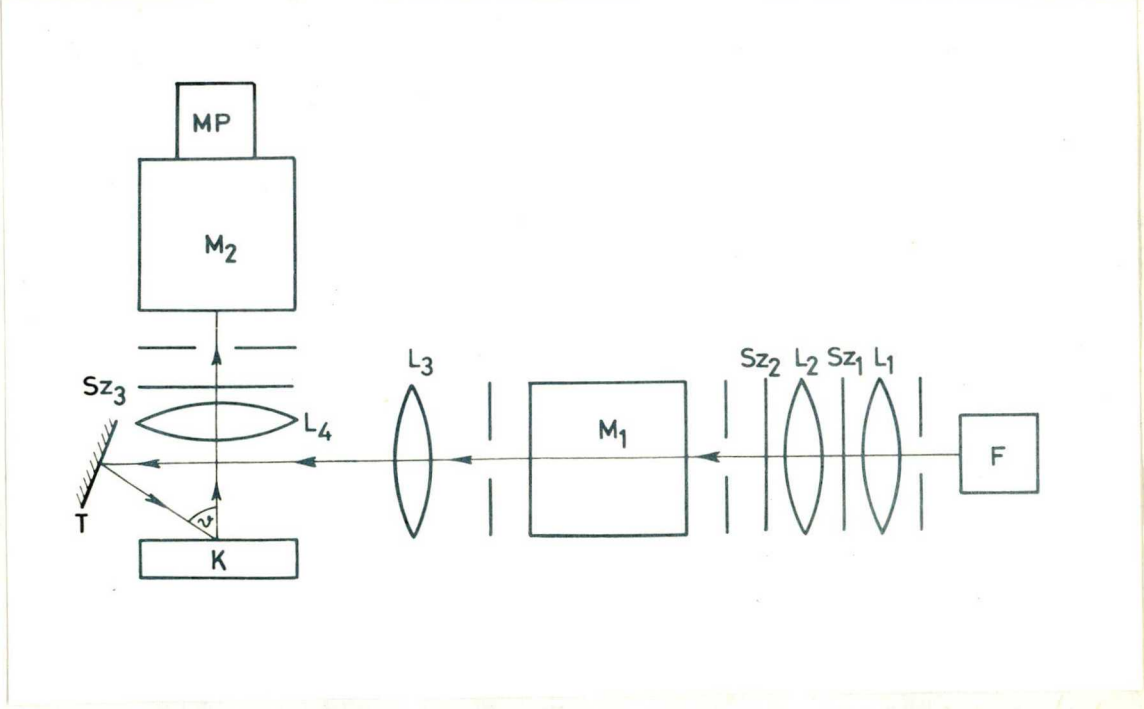
2.13.

$$\eta_\lambda = \frac{I_f(\lambda)}{I_{qmax}} \cdot \frac{4n^2 r Q(\lambda')}{\rho f_q(\lambda) \left[\left(1-\frac{\beta}{2}\right)\frac{2{,}3 \cdot C \cdot l}{\cos\upsilon/n} \int_0^\infty I_q^*(\lambda)\, Q\lambda\, \varepsilon(\lambda)\, d\lambda - \frac{1}{2}\left(\frac{2{,}3 \cdot C \cdot l}{\cos\upsilon/n}\right)^2 \int_0^\infty I_g^*(\lambda)\, Q(\lambda)\, \varepsilon^2(\lambda)\, d\lambda\right]}$$

Az abszolut kvantumhatásfok-értékeket Vavilov módszerével a 2.5. ábrán látható, házilag összeállitott készüléken határoztuk meg.

A fényforrás /F/ XBO 450 /OSRAM/ tipusu, nagy nyomásu xenonlámpa, amelyet egy akkumulátortelepről üzemeltettünk. A fénysugár az L_1 lencsén, az SZ_1 hősugarakat kiszürő desztillált vizet tartalmazó küvettán és az L_2 lencsén keresztül az SZ_2 szürőrendszerre jut. Itt a szürőket hullámhossztartományonként cseréltük. A szürőről a fény a belépő résen keresztül az M_1 SPM 2 rá-

csos monokromátorba jut. A rés szélességétől és a hullámhossztól függően a 2-10 nm sávszélességü gerjesztő nyalábot az L_3 lencse a T tükörre képezi le, amely a vizsgált oldatot tartalmazó K küvettára vetiti azt. A megfigyelés a gerjesztési oldalon, a gerjesztés irányával $\upsilon=11^{o}$-os szögben történik ugy, hogy a lumineszcencia fény az SPM 2 tipusu monokromátorba /M_2/, abból pedig a kiválasztott hullámhosszu lumineszcencia fény az EMI 9558 QU tipusu fotoelektronsokszorozóra /MP/ jut. Az M_2 monokromátor kilépő rését ugy kell megválasztani, hogy a kiválasztott hullámhossz intervallumban a fluoreszcencia intenzitását állandónak lehessen tekinteni. A küvetta rétegvastagságát és a gerjesztési,ill. megfigyelési hullámhosszakat ugy választottuk meg, hogy a 2.13.-nál használt feltételek teljesüljenek.



2.5. ábra

A lumineszcencia jel $/I_g(\lambda')/$ detektálása után a követtát kicseréljük a frissen füstölt MgO lapra, miközben az egyéb körülmények változatlanul maradnak. A gerjesztő fény intenzitásának méréséhez $/I_{gmax}/$ az M_2 belépő rése elé a gerjesztő fény intenzitásának kb. 100-ad részére való csökkentése céljából megfelelő szürke szürőt helyeztünk, a szürő transzmisszióját az adott hullámhosszon minden mérés előtt meghatároztuk. Az $I_g^*(\lambda)$ eloszlási függvényt szintén az MgO lap segitségével mértük, de ekkor a szürke szürőt kiiktattuk, M_2 rését a lehető legkisebbre csuktuk, M_2-n a hullámhosszértékeket 0,5 nm-enként változtattuk. A fotoelektronsokszorozó érzékenységét az OSRAM müvek által 2850 ^oK szinhőmérsékletre hitelesitett lámpájával határoztuk meg.

A fent leirt módon meghatározott abszolut kvantumhatásfok értékek kb. 5 %-os hibával fogadhatók el /az irodalmi értékek között ennél sokkal nagyobb szórás mutatkozik/.

A kvantumhatásfok mérésénél fellép a szekunder lumineszcencia hatása is, ezt figyelembe kell venni a pontos kvantumhatásfok értékek meghatározásánál. Budó és Ketskeméty [40] kidolgoztak egy eljárást, amely alapján a következőképpen határozható meg a valódi kvantumhatásfok értéke:

$$\eta_o(\lambda) = \frac{\eta(\lambda)}{1+\kappa^{(1)}(\lambda)\,\eta(\lambda)} \quad ,$$

ahol $\eta_o(\lambda)$ a valódi, $\eta(\lambda)$ a 2.13.-ból meghatározott kvantumhatásfok érték, $\kappa^{(1)}$ a megfigyelésre kerülő szekunder és primér fluoreszcencia-intenzitások hányadosával arányos mennyiség, amely az abszorpciós és emissziós spektrumok, a relativ hatásfokfüggvények, a gerjesztési és megfigyelési hullámhosszaknak,

valamint a vizsgált preparátum geometriai méreteinek ismeretében - bonyolult számitással - meghatározható.

$\kappa^{(1)}$ értéke annál nagyobb, minél nagyobb az abszolut kvantumhatásfok, az abszorpciós és emissziós spektrumok átfedési területe, a vizsgált anyag koncentrációja és a rétegvastagság. A vizsgálatainknál alkalmazott feltételek mellett meghatároztuk $\kappa^{(1)}$ értékét etanolban oldott rodamin 6 G-re, amely az általunk vizsgált rendszerek közül a legnagyobb kvantumhatásfoku és a legnagyobb a spektrumai közötti átfedés. Számitásaink szerint a szekunder korrekció 2 %-kal csökkenti az etanolban oldott rodamin 6 G abszolut kvantumhatásfokát, ez pedig a mérési hibahatáron belül van. A többi rendszerre a korrekciós faktor csak ennél kisebb lehet, igy nem láttuk szükségesnek a szekunder lumineszcenciára való korrekciós eljárás elvégzését. A Vavilov-féle mérő módszer alkalmazható relativ hatásfokmérésre is. Ha adott egy jól ismert kvantumhatásfoku anyag, akkor - azonos gerjesztési hullámhossz esetén - a gerjesztő fény intenzitáseloszlását csak egyszer kell meghatározni, ezután csak a vizsgálandó oldat fluoreszcencia-intenzitását kell megmérni az ismert hatásfoku anyag fluoreszcencia-intenzitásához viszonyitva. Ez lényegesen meggyorsitja a mérési és a kiértékelési folyamatot. Méréseinknél viszont különböző gerjesztési hullámhosszakra volt szükség, ezért választottuk az abszolut mérő módszert.

Ezzel a készülékkel vettük fel az emissziós spektrumok egy részét is. λ állandó gerjesztő hullámhossz mellett, változtatva a λ' megfigyelés hullámhosszát, 2.12.-ből következik, hogy

$$f_q(\lambda') = K \cdot I_f(\lambda') \cdot Q(\lambda') \frac{\alpha+\beta}{1-e^{-(\alpha+\beta)}} \quad , \qquad 2.14.$$

ahol K normálási faktor.

2.2.2. Kvantumhatásfok-mérés Weber-Teale-féle módszerrel

2.2.2.a, Irodalmi áttekintés

Hosszu ideig a kvantumhatásfok abszolut értékének meghatározására csak a Vavilov módszert használták, bár hátrányai régóta ismertek. Nevezetesen az MgO reflexióképessége erősen változik a szóró réteg vastagságával, a minta korával és kismértékben a gerjesztő fény hullámhosszával [20]. Az MgO-ot ujabban bárium-szulfáttal helyettesitették, amelynek reflexióképessége jobban definiált. A modern, gyárilag összeállitott spektrofotométerekben általában a megfigyelés iránya merőleges a gerjesztő fény irányára, igy célszerünek látszott egy olyan hatásfok mérő módszer kidolgozása, amelyben ezt a megfigyelési módot lehet alkalmazni.

Egy ilyen kvantumhatásfok-mérő módszert dolgozott ki Weber és Teale [24], akik a magnézium-oxidot egy fényszóró oldattal helyettesitették. A szóró közeg lényegében kicsiny szórási koefficiensü kolloid oldat, amely a gerjesztő fényt ideális szóró közegként szétszórja a 4Π térszögbe, tehát ugy viselkedik, mint egységnyi kvantumhatásfoku fluoreszcencia standard. A szóró oldat előnye az MgO-dal szemben, hogy a kibocsátott fény térbeli eloszlása hasonló, mint a fluoreszkáló minta által emittált fényé, mig ez a diffuzan szóró MgO esetén nem teljesül.

Teljesen polarizálatlan párhuzamos gerjesztésü fénynyalábot feltételezve, a gerjesztés irányára merőleges megfigyelés esetére levezettek egy olyan egyenletet, amelynek segitségével közvetlenül a mérési adatok alapján meghatározható a kvantumhatásfok abszolut értéke. Egyenletük Crosby és Demas [25] által módositott formája, amely az oldatok törésmutatóinak különbözőségéből származó hibákat is figyelembe veszi, a következőképpen irható:

$$\eta = \frac{\left(dD_f/dE_f\right)_{E_f \to 0}}{\left(dD_s/dE_s\right)_{E_s \to 0}} \left(\frac{K_s}{K_f}\right) \frac{3 + p_f}{3 + p_s} \frac{n_f^2}{n_s^2} \quad , \qquad 2.15.$$

ahol η a kvantumhatásfok, D a detektornak a fluoreszcencia, ill. a szórt fény intenzitásával arányos jele, E az oldatok gerjesztő hullámhosszához tartozó extinkciója, K a detektorrendszer spektrális kvantumérzékenysége az adott hullámhosszu fotonokra, n az oldószer törésmutatója, az f és s indexek a fluoreszkáló mintát, ill. a szóró oldatot jelentik. A $\left(dD_f/dE_f\right)_{E_f \to 0}$, ill. $\left(dD_s/dE_s\right)_{E_s \to 0}$ mennyiségeket ugy nyerhetjük, hogy ábrázoljuk a D-t az extinkció függvényében. Az igy kapott görbe meredekségét könnyen meghatározhatjuk, mivel a koncentráció csökkenésével ez a görbe lineárissá válik. p az emittált fény polarizációs foka. Általában, kellően párhuzamos gerjesztő fénynyaláb esetén $p_s \approx 1$, és kicsiny viszkozitásu oldatokra $p_f \approx 0$, igy a polarizációs hibát kiküszöbölő tényező $\approx 0{,}76$. Ez az egyenlet akkor alkalmazható, ha a detektor érézkenysége nem függ a beérkező fény polarizáltságától és a hullámhosszától. Itt emlit-

SZEGED

jük meg, hogy a Vavilov-féle kvantumhatásfok-mérő módszernél Budó és munkatársai [21] szerint, kis viszkozitásu oldatok esetén a polarizáció hatása legtöbbször elhanyagolható. Hasonló eredményeket kapott az utóbbi években Shinitzky [22] és Cehelnik [23] is. Szóró oldatként legtöbb esetben kolloidális szilikátot /LUDOX-ot/, vagy glikogént használtak, amelyekre a vizsgált hullámhossztartományban teljesül a Rayleigh-féle szórási törvény.

A hig oldatok /E < 0,05/ alkalmazása miatt e módszer fő előnye az, hogy kiküszöbölhető a kioltásból, reabszorpcióból, ill. szekunderlumineszcenciából származó hiba. Hátránya viszont, hogy a kis koncentrációk miatt nagyon érzékeny detektorrendszer alkalmazása szükséges, valamint az, hogy az abszorpcióképesség pontos meghatározása nehéz. Ezt kiküszöbölendő, Windsor és Dawson [26] módositották 2.15.-öt ugy, hogy alkalmazható legyen nagyobb extinkcióju oldatokra is /E < 0,2/. A 2.15.-ben szereplő differenciális tagot a L' Hospital szabály alkalmazásával helyettesitették a két mennyiség hányadosával. Igy

$$\eta = 0{,}76 \frac{\left(D_f/E_f\right)_{E_f \to 0}}{\left(D_s/E_s\right)_{E_s \to 0}} \frac{K_s}{K_f} \frac{n_f^2}{n_s^2} \quad . \qquad 2.16.$$

Kimutatták, hogy

$$\log\left(D_f/E_f\right)_{E_f \to 0} = \log\left(D_f/E_f\right) + E_f \quad ,$$

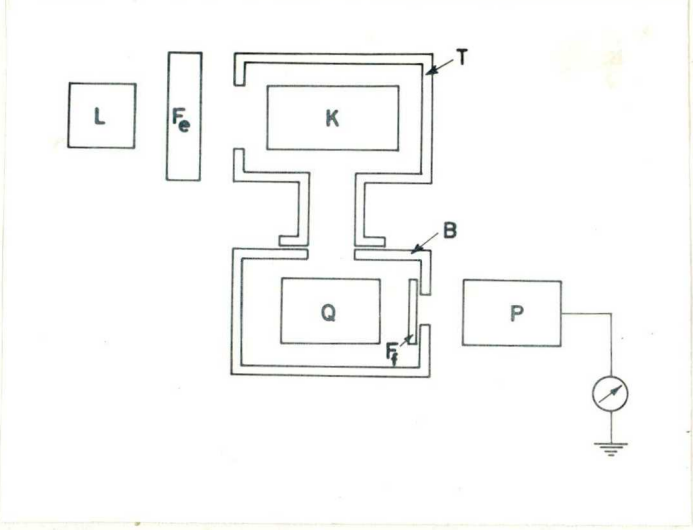
illetve 2.17.

$$\log\left(D_s/E_s\right)_{E_s \to 0} = \log\left(D_s/E_s\right) + E_s \quad .$$

A $\log\left(D/E\right)$ függvényeket ábrázolva -1 meredekségü egyeneseket kap-

tak, amelyből már könnyen lehetett extrapolálni a zérus koncentrációra.

A Weber-Teale-féle eljárás egy lehetséges megvalósitása a következő /2.6. ábra/. Az L fényforrásból az F_e szürővel kivá-



2.6. ábra

lasztott hullámhosszuságu, párhuzamos fénynyaláb a K küvettára jut, ami egyszer a fluoreszkáló mintát, máskor a szóró oldatot tartalmazza. A szórt fény, ill. a fluoreszcens fény jut ezután a detektorrendszerre. A detektorrendszer a Q kvantumszámlálóból és a P fotomultiplierből áll. A kvantumszámláló olyan nagy koncentrációju, fluoreszcens oldat, amely egy bizonyos hullámhossztartományon a beérkező fényt nagyon kis mélységben teljesen abszorbeálja, kvantumhatásfoka és emissziós spektruma pedig független a gerjesztő fény hullámhosszától. A Q-ból kilépő fluoreszcencia fényt detektálja a multiplier. Ennek alkalmazása azért előnyös, mert igy a 2.15.-ben szereplő $\frac{K_s}{K_f} = 1.$

F_f a szórt fény kiküszöbölésére szolgáló szürő, T és B belülről feketitett küvettatartók. Weber és Teale kvantumszámlálóként etilénglikolban oldott $5 \cdot 10^{-3}$ M rodamin B-t használták.

A kvantumszámláló alkalmazása azért indokolt, mert egyszerüvé válik a mintából kilépő fotonok számának meghatározása. A detektálás megoldható termikus detektorokkal /bolométerrel, termoelemmel, piroelektromos sugárzásmérővel/, amelyek a beérkező fotonokat abszorbeálják és ezáltal felmelegszenek, ennek hatására megváltozik az ellenállásuk, vagy a kapacitásuk. Fő előnyük, hogy fekete testként viselkednek bármilyen hullámhosszuságu fényre, hátrányuk viszont az, hogy teljesitményt mérnek, nem pedig kvantumáramot, nem elég gyorsak, és nem kellő érzékenységüek. A kvantumszámláló fotomultiplier detektorrendszerrel az előbb felsorolt hátrányok kiküszöbölhetők, a detektorrendszer érzékenysége pedig hullámhossztól független a vizsgált tartományban. Számos szerző vizsgálta, melyek azok az anyagok, amelyek kvantumszámlálóként alkalmazhatók [25, 27, 28, 18, 29, 30, 31]. A legujabb vizsgálatok szerint [31] az 5 g/l rodamin B metanolban, vagy etilénglikolban ajánlhatók 1 cm-es rétegvastagság mellett ideális kvantumszámlálónak. A kvantumhatásfok független a hullámhossztól 360 - 590 nm-es tartományban 0,5 % pontossággal. Fontos a megfelelő festéktisztitás, mert a szennyezések nagymértékben befolyásolhatják a relativ kvantumhatásfok-függvényt. Az etilénglikol nagy viszkozitása mellett polarizációs hatások is fellépnek, ezen effektusok csökkentésére speciális küvettaalakot ajánlanak az irodalomban [29]. A polarizációból eredő hibák azonban csak akkor befolyá-

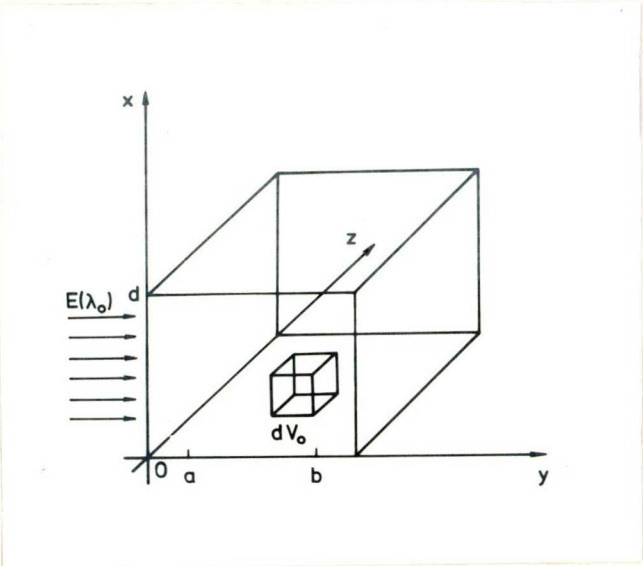
solják méréseinket, ha ez a hatás változik a gerjesztő hullámhossz változtatásával. Megfelelő megfigyelési hullámhossz kiválasztása esetén ez a változás jelentéktelen [29]. 360 nm alatt kvantumszámlálónak 0,02 M nátriumhidroxidban oldott nátrium-1--dimetilaminonaftalin-5-szulfonátot, 600 nm fölött /700 nm-ig/ etilénglikolban oldott $8 \cdot 10^{-3}$ M metilénkéket [32], és metanolban oldott 2 g/l Nile Blue A-t [31] ajánlják. Az infravörös tartományban még nem találtak megfelelő kvantumszámlálót.

LUDOX szóróoldat és kvantumszámláló detektor használata mellett a Melhuish által [18] Vavilov módszerrel meghatározott és a Weber-Teale módszerrel [26] mért adatok közötti egyezés 6 %-on belül teljesül. A módszer előnye, hogy technikailag könnyen megvalósitható, igy ajánlható abszolut kvantumhatásfokmérésre.

2.2.2.b Az alkalmazott kisérleti eljárás

A Vavilov módszerrel mért abszolut kvantumhatásfokértékeket összehasonlitottuk a Weber-Teale-féle módszerrel kapott eredményekkel. A Weber-Teale módszer megvalósitásakor lumineszcencia standardként kinin-szulfát 1 n H_2SO_4-es oldatát használtuk. Méréseinknél a megfigyelés és a gerjesztés iránya merőleges volt egymásra.

Tisztáznunk kellett azonban, hogy milyen feltételeknek kell teljesülniük ahhoz, hogy a fluoreszcencia intenzitásának koncentrációtól való függése lineáris és a szekunder lumineszcencia hatása elhanyagolható legyen. Helyezzük a vizsgálandó oldatot a 27. ábrán látható módon egy koordinátarendszerbe. A



2.7. ábra

minta vastagsága d, szélessége l. Legyen a polarizálatlan, homogén, párhuzamos gerjesztő sugárnyaláb kvantumáramsürüsége $E(\lambda_o)$, λ_o a gerjesztő fény, λ' a megfigyelés hullámhossza. Budó, Dombi, Horvai [23] szerint x, y, z helyen felvett dV_o elemi térfogatból a $d\lambda'$ intervallumba kilépő primér lumineszcencia fény sugárzásteljesitménye, a teljes térszögre vonatkoztatva

$$d^4\Phi(\lambda_o,\lambda') = E(\lambda_o)\, e^{-k(\lambda_o)z}\, k(\lambda_o)\eta(\lambda_o) f_q(\lambda')\, d\lambda'\, dx dy dz \quad . \qquad 2.18.$$

A dz, dy sik normálisa körül felvett egységnyi térszögbe a dV_o térfogatból származó fluoreszcencia kvantumok száma:

$$\frac{d^4\Phi(\lambda_o,\lambda')}{4\Pi n^2}\, \rho\, e^{-k(\lambda')x} \quad , \qquad 2.19.$$

ahol ρ a reflexiós veszteség, az exponenciális tag pedig a reabszorpció miatt lép fel. A gerjesztő fény homogén volta miatt kiszámitható az $x=0$-tól $x=d$-ig felvehető térfogatelemekből szár-

mazó fluoreszcencia fotonok száma, ahol d a követta rétegvastagsága a megfigyelés irányában.

$$\int_{x=0}^{x=d} \frac{\rho}{n^2} \frac{E(\lambda_o)}{4\Pi} \eta(\lambda_o) f_q(\lambda') d\lambda' e^{-k(\lambda_o) z} k(\lambda_o) e^{-k(\lambda') x} dx dy dz =$$

2.20.

$$= \frac{\rho}{n^2} \frac{E(\lambda_o)}{4\Pi} \eta(\lambda_o) f_q(\lambda') d\lambda' e^{-k(\lambda_o) z} k(\lambda_o) \left[\frac{1-e^{-k(\lambda') d}}{k(\lambda')}\right] dy dz .$$

Vagyis a fluoreszcencia fotonok száma

$$\frac{\rho}{n^2} \frac{E(\lambda_o)}{4\Pi} \eta(\lambda_o) k(\lambda_o) f_q(\lambda') d\lambda' e^{-k(\lambda_o) z} \left[d \cdot \frac{1-e^{-\beta}}{\beta}\right] , \qquad 2.21.$$

ahol $\beta = k(\lambda') d$. Legyen $d \frac{1-e^{-\beta}}{\beta} = R_\beta$.

Megfigyelésre nemcsak a $dz\ dy$ alapu, d magasságu elemi hasábból érkező lumineszcencia fény kerül, hanem az, amelynek alapja $z=a$-tól $z=b$-ig, illetve y irányban 0-tól c-ig terjed,

$$\int_0^c \int_a^b \frac{\rho(\lambda_o)}{n^2} \eta(\lambda_o) k(\lambda_o) f_q(\lambda') d\lambda' e^{-k(\lambda_o) z} R_\beta dz dy = \frac{E(\lambda_o)}{4\Pi} .$$

2.22.

$$\cdot \eta(\lambda_o) k(\lambda_o) f_q(\lambda') d\lambda' R_\beta c(b-a) \frac{-\left(e^{-k(\lambda_o) b} - e^{-k(\lambda_o) a}\right)}{k(\lambda_o) b - k(\lambda_o) a} .$$

$c(b-a)$-vel osztva kapjuk az egységnyi felületről kilépő kvantumok számát másodpercenként:

$$B(\lambda') d\lambda' = \frac{\rho}{n^2} \frac{E(\lambda_o)}{4\Pi} \eta(\lambda_o) k(\lambda_o) f_q(\lambda') d\lambda' R_\beta \frac{-\left(e^{-\alpha_b} - e^{-\alpha_a}\right)}{\alpha_b - \alpha_a}, \qquad 2.23.$$

ahol $\alpha_a = k(\lambda_o) a$, $\alpha_b = k(\lambda_o) b$.

Ez a megoldás csak akkor igaz, ha megfigyelésre csak megfelelően kicsiny térszögbe kisugárzott lumineszcencia fény kerül, mert különben R_β is erősen függ y-tól és z-től. Az ebből eredő hibát ugy tudjuk kiküszöbölni, hogy a megfigyelés hullámhosszát ugy választjuk meg, hogy $1 > \frac{1-e^{-\beta}}{\beta} > 0{,}99$ feltétel teljesüljön. Ekkor az elkövetett hiba < 1 %. A választott mérési körülmények között /d ≈ 1 cm/, ez akkor teljesül, ha $\beta < 0{,}02$. Ha például λ'-t ugy választjuk, hogy $\beta(\lambda') = \frac{\beta_{max}}{10}$, akkor pl. a rodamin festéknél /$\varepsilon_{max} \approx 10^5$/ a koncentráció maximum $C=1\cdot10^{-6}$ M lehet, ha a rétegvastagság 1 cm. Ilyen feltételek teljesülése esetén már a szekunder lumineszcencia hatása is elhanyagolható. Ezek után vizsgáljuk tovább a 2.23. egyenletet. Az exponenciális tagot irjuk át a következőképpen:

$$-\frac{\left(e^{-\alpha_b} - e^{-\alpha_a}\right)}{\alpha_b-\alpha_a} = \left(1- \frac{\alpha_a+\alpha_b}{2} + \frac{\alpha_a^2+\alpha_a\alpha_b+\alpha_b^2}{6} - \dots\right) . \qquad 2.24.$$

Mivel

$$e^{-\frac{(\alpha_a + \alpha_b)}{2}} = \left(1-\frac{\alpha_a + \alpha_b}{2} + \frac{(\alpha_a + \alpha_b)^2}{8} - \dots\right) , \qquad 2.25.$$

2.24. helyettesithető a 2.25. egyenlettel, ha

$$1 \leq \frac{e^{-\alpha_b} - e^{-\alpha_a}}{-(\alpha_b - \alpha_b)\, e^{-\frac{(\alpha_b+\alpha_a)}{2}}} \leq 1{,}01 . \qquad 2.26.$$

Ez pedig ekvivalens a következő kifejezéssel:

$$1 \leq \frac{2}{\alpha_b - \alpha_a} \, sh \, \frac{\alpha_b - \alpha_a}{2} \leq 1{,}01 . \qquad 2.27.$$

Ennek feltétele, hogy $\alpha_b - \alpha_a < 0,5$. $\alpha_b - \alpha_a$ kifejezés maximális értéke α_b lehet, tehát ha a gerjesztés hullámhosszát ugy választjuk meg, hogy $\alpha_b(\lambda_o) = \frac{\alpha_b(\lambda_{max})}{10}$, és $b=1$ cm, akkor a rodaminok esetében $C < 2 \cdot 10^{-5}$ M koncentrációnál már teljesül ez a feltétel. De, mint a fentiekből kitünik, az $R_\beta = konst$-sal való számolásnál már ennél kisebb koncentrációkat engedhettünk csak meg, igy a helyettesités elvégezhető. Helyettesitsük a 2.25-öt 2.23-ba. Az igy kapott uj kifejezés:

$$\beta(\lambda') \, d\lambda' = \frac{\rho}{n^2} \frac{E(\lambda_o)}{4\Pi} \eta(\lambda_o) \, k(\lambda_o) \, f_q(\lambda') \, d\lambda' R_\beta \cdot e^{\frac{-(\alpha_b + \alpha_a)}{2}} \quad . \qquad 2.28.$$

Mérésre közvetlenül, mint ahogyan azt a Vavilov módszernél leirtuk, az $I_f(\lambda')$ fotoáram kerül, amely a következő kapcsolatban van $B(\lambda') \, d\lambda'$-vel:

$$B(\lambda') \, d\lambda' = I_f(\lambda') \, Q(\lambda') \quad ,$$

ahol $Q(\lambda')$ a detektor spektrális érzékenységét megadó függvény, igy a mérési adatokkal 2.28. a következőképpen irható:

$$I_f(\lambda') \, Q(\lambda') = \frac{\rho}{n^2} \frac{E(\lambda_o)}{4\Pi} \eta(\lambda_o) \, k(\lambda_o) \, f_q(\lambda') \, d\lambda' R_\beta \cdot e^{-\frac{(\alpha_b + \alpha_a)}{2}} \quad . \qquad 2.29.$$

A koncentráció változtatásával meghatározható az $I_f(\lambda')$ mennyiség változása a $k(\lambda_o)$ függvényében.

Legyen $K = \frac{\rho}{n^2} \frac{E(\lambda_o)}{4\Pi} f_q(\lambda') \, d\lambda' \frac{1}{Q(\lambda')} \cdot \eta(\lambda_o)$,

amely mennyiség a koncentrációtól független. Ekkor

$$\frac{dI_f(\lambda')}{dk(\lambda_o)} = K \cdot R_\beta \left[1 - k(\lambda_o) \frac{a+b}{2} \right] e^{-k(\lambda_o) \frac{a+b}{2}} \quad . \qquad 2.30.$$

$$\lim_{k(\lambda_o)\to 0} \frac{dI_f(\lambda')}{dk(\lambda_o)} = K, \quad \text{mivel} \quad \lim_{k(\lambda_o)\to 0} R_\beta = 1 \quad .$$

Vagyis a K meredekség zérus koncentrációra való extrapolálással meghatározható.

A leirt módszer igen egyszerüen alkalmazható relativ hatásfok-mérésre. Legyen K_1 az ismeretlen, K_s az ismert kvantumhatásfoku anyag meredeksége.

Mivel

$$K_1 = A \frac{\rho}{n_1^2} \frac{\eta_1(\lambda_o) f_q(\lambda_1') d\lambda_1'}{Q(\lambda_1')} \quad \text{és}$$

$$K_s = A \frac{\rho}{n_s^2} \frac{\eta_s(\lambda_o) f_q(\lambda_s') d\lambda_s'}{Q(\lambda_s')} \quad , \qquad 2.32.$$

igy

$$\frac{K_1}{K_s} = \frac{\rho_1}{\rho_s} \frac{n_s^2}{n_1^2} \frac{\eta_1(\lambda_o)}{\eta_2(\lambda_s)} \frac{f_q(\lambda_1') d\lambda_1'}{f_q(\lambda_s') d\lambda_s'} \frac{Q(\lambda_s')}{Q(\lambda_1')} \quad . \qquad 2.33.$$

A 2.33-ból pedig $\eta_1(\lambda_o)$ könnyen kiszámitható, mivel az összefüggésben szereplő mennyiségek közül csak $\eta_1(\lambda_o)$ az ismeretlen.

Ahhoz, hogy pontos kvantumhatásfok-értékeket kapjunk olyan módon is, hogy egy ismert kvantumhatásfoku oldat emisszióképességét hasonlitjuk össze a vizsgált anyag emisszióképességével, lényeges a kvantumhatásfokmérő standard gondos megválasztása.

Egy anyag akkor jó kvantumhatásfok standard, ha kicsi az átfedés az abszorpciós és az emissziós spektrum között, oldatban stabil, széles hullámhossztartományban emittál, a spekt-

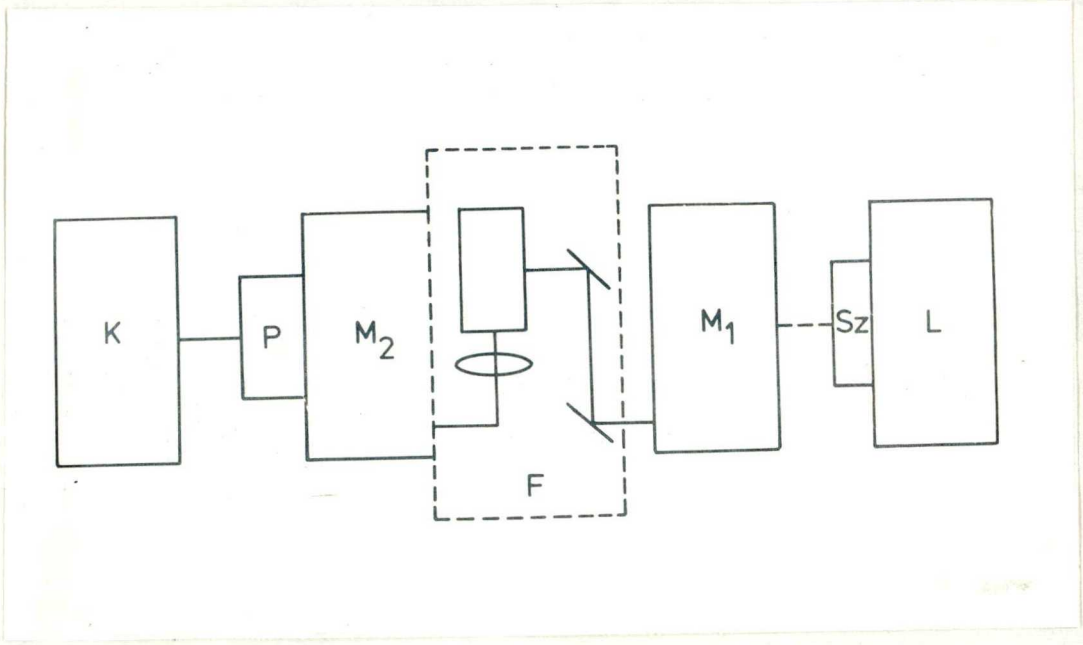
SZEGED

rum strukturálatlan, könnyen előállitható és tisztitható, hatásfoka független a gerjesztő fény hullámhosszától, az emissziója teljesen depolarizált és természetesen pontosan ismert az abszolut kvantumhatásfok értéke.

A leggyakrabban használt standardok: fluoreszcein 0,1 n NaOH-ban [24], eozin 0,1 n NaOH-ban [24], antracén 95 %-os etanolban [33], 9,10-difenilantracén benzolban [2], perilén 95 %-os etanolban [27, 27] ujabban a 7-hidroxikumarin és 4-metil-7-hidroxikumarin [34] és a krezil violet etanolban [35] is.
A leggyakrabban használt, és az általunk is választott standard az 1 n kénsavban oldott kinin-szulfát. Az emissziós spektruma teljesen a rodamin B kvantumszámláló érzékenységi területére esik, kis koncentrációs kioltása van, nincs jelentős átfedése az abszorpciós és az emissziós spektruma között, széles, strukturálatlan abszorpciós sávval rendelkezik, oldatban stabil.
Bár Dawson és Windsor [26] kimutatták, hogy a savkoncentrációt 0,1 n-ra csökkentve a hatásfok 6-8 %-kal csökken, sokan mégis Melhuish 0,546-os mérési eredményét használják, ami hibát okoz. Fletcher [33] kimutatta, hogy a kinin-szulfát helyett használható kinin-biszulfát is, ez nem okoz mérési hibát.
Gill [36] a kinin-szulfát gerjesztési spektrumát vizsgálva azt kapta, hogy ez 200 nm-től 400 nm-ig állandó 5 %-on belül, 10^{-2} - - 10^{-6} M koncentráció tartományban. A kvantumhatásfok értékére a Melhuish által megadott [27] 0,546-os érték az elfogadott, amelyet 365 nm-es gerjesztő hullámhossznál, 10^{-4} M-nál higabb oldatokra mért.

Méréseinkhez "Sigma" gyártmányu kinin-szulfát 1 n kénsavas oldatát használtuk, η=0,546 kvantumhatásfokkal, λ_g=365 nm-

nél, 1 cm-es rétegvastagsággal. Méréseinket az OPTON PMQ 3 spektrofotométeren végeztük. A készülék vázlatos rajza a 2.8. ábrán látható.



2.8. ábra

L egy 500 W-os xenonlámpa, Sz szürő, M_1, M_2 kvarcprizmás monokromátorok, P egy RCA IP 28 multiplier, K kijelző egység, F pedig ZFM 4 tipusu fluoreszcencia feltét, amelybe egymás mellé, a gerjesztő fény irányára merőlegesen mozgatható küvettatartóban 4 küvetta helyezhető el. A lehető legkisebb megfigyelő rés kiválasztása érdekében a kijelző egység legérzékenyebb erősitő fokozatát használtuk, amely a fotoáram ezerszeres felerősitését teszi lehetővé. Ily módon megmértük az 1 n H_2SO_4-ben oldott kinin-szulfát, ill. a vizsgálandó oldat fluoreszcencia fényé-

nek intenzitását egy megfelelően kiválasztott koncentrációsorozat esetén. Ezután ugyanilyen gerjesztési feltételek /hullámhossz, gerjesztő rés/ mellett, megmértük az oldatok abszorpcióképességét. Ezen mérési adatok felhasználásával meghatározható 2.33-ban szereplő K_1, ill. K_s értékek. Vizsgálatainknál használt oldatok esetében ρ_1 és ρ_s értékei megegyeznek. A megfelelő hullámhosszat ugy választottuk meg, hogy a fluoreszcencia az adott hullámhossztartományban állandónak legyen tekinthető. Nagyon gondosan kell eljárni a detektor $Q(\lambda)$ spektrális érzékenységének meghatározásakor, mert az ebből eredő hiba teljesen irreális $\eta(\lambda)$ értékeket eredményezhet. Ezért $Q(\lambda)$-t többféle módon határoztuk meg. Egyrészt mértük a kinin-szulfát emissziós spektrumát és alapul véve a Melhuish [27] által közölt értékeket, a két spektrum értékeinek hányadosát képezve, ez megadja a $Q(\lambda)$ értékeit, másrészt OSRAM 2850°K-re hitelesitett lámpával is /ugyanugy, mint a Vavilov módszernél/ megmértük $Q(\lambda)$ értékét.

2.2.3. A relativ kvantumhatásfok-függvény felvétele

Az előzőekben a fluoreszcencia abszolut kvantumhatásfokának meghatározását irtuk le egy adott gerjesztő hullámhossz esetén. Szükségünk volt viszont a hatásfok, gerjesztő fény hullámhosszától való függésének ismeretére ahhoz, hogy a különböző mért lumineszcenciajellemzőből a molekulára jellemző belső paraméterek számithatók, valamint hogy a Vavilov, ill. Weber-Teale-féle módszerrel kapott eredmények összehasonlithatók legyenek, ugyanis ezen módszereknél a gerjesztő fény hullám-

hossza nem egyezett meg egymással. A hatásfokfüggvény vizsgálata más részről elvi jelentőséggel bir. Az irodalomban már hosszu ideje vita folyik a Vavilov-törvény érvényességéről, vagyis arról, hogy a kvantumhatásfok a lumineszcencia maximumhelyénél rövidebb hullámhosszaknál független a gerjesztő fény hullámhosszától, mig a hosszabb hullámhosszaknál a hullámhossz növekedésével rohamosan csökken [pl. 15, 12, 41, 42, 44]. Ez a vita még nem dőlt el, ezért is érdeklődésre tarthat számot a kvantumhatásfok hullámhosszfüggésének vizsgálata.

A kvantumhatásfok gerjesztő fény hullámhosszától való függésének kisérleti meghatározása ugy történik, hogy egy adott megfigyelési hullámhossznál mérjük a vizsgálandó oldat $I(\lambda_g)$ fluoreszcencia intenzitásának λ_g gerjesztő hullámhossztól való függését, és az oldat abszorpciós spektrumának ismeretében meghatározzuk a kibocsátott és elnyelt fotonok számának arányát.

$I(\lambda_g)$ meghatározására a 2.2. ábrán látható PERKIN ELMER MPF 44 A fluoreszcencia spektrofotométert használtuk. A mérés "ratio" üzemmódban történt, amely annyiban jelent módositást a 2.1-ben leirtakhoz képest, hogy az M_1 monokromátorból kilépő monokromatikus gerjesztő fény egy nyalábosztóra jut, amely a fény egy részét a monitor fotomultiplierre, másik részét pedig a mintára juttatja. A monitor multiplier elektromos jele szabályozza a minta és a monitor multiplier nagyfeszültségét, ezzel kompenzálja a gerjesztő monokromátorból kilépő fény intenzitásában bekövetkező változásokat. Ezáltal kiküszöbölhetők a xenon lámpa intenziv vonalai által okozott kiértékelési

nehézségek, valamint a lámpa intenzitásának időbeli változásából származó hibák. A vizsgált anyagok koncentrációit olyan kicsire választottuk, hogy legtöbb esetben már a reabszorpció hatása is elhanyagolható volt. A rétegvastagság minden esetben 1 cm; a gerjesztő fény sávszélessége 2,5 nm volt. A szórt fény okozta hibák elkerülésére minden egyes mérés után a tiszta oldószerrel megmértük, hogy a mért fotoáramból mennyi tulajdonitható a gerjesztő fényből a multiplierre szóródó résznek és ezt a kiértékelésnél figyelembe vettük. A gerjesztő fény intenzitása hullámhossz függésének meghatározására a 300 nm-től 590 nm-ig terjedő hullámhossz-intervallumban 4 g/l koncentrációju etilénglikolban oldott rodamin B-t, az 500 nm - 650 nm tartományban $8 \cdot 10^{-3}$ M koncentrációju, etilénglikolban oldott metilénkéket használtunk. Ekkor a teljes lumineszcencia spektrum került megfigyelésre. A rétegvastagság 0,5 cm volt.

A gerjesztő $/I_g(\lambda)/$ intenzitás a vizsgálandó oldat $/I_f(\lambda)/$ fluoreszcencia intenzitása és a szórt fény $/I_{sz}(\lambda)/$ intenzitásának mérése után az oldat kvantumhatásfoka a következőképpen határozható meg:

$$\eta(\lambda) = K \cdot \frac{I_g(\lambda) - I_{sz}(\lambda)}{I_g(\lambda)} \frac{1}{\varepsilon(\lambda)} \quad , \qquad 2.34.$$

ahol K a hullámhossztól független konstans, a 2.2.2-ben leirt feltételek teljesülése esetén.

2.2.4. Abszolut kvantumhatásfok-mérés kalorimetriás technikával

A kvantumhatásfok optikai módszerekkel történő meghatározása mellett a nagy intenzitásu gerjesztő fényforrások megjelené-

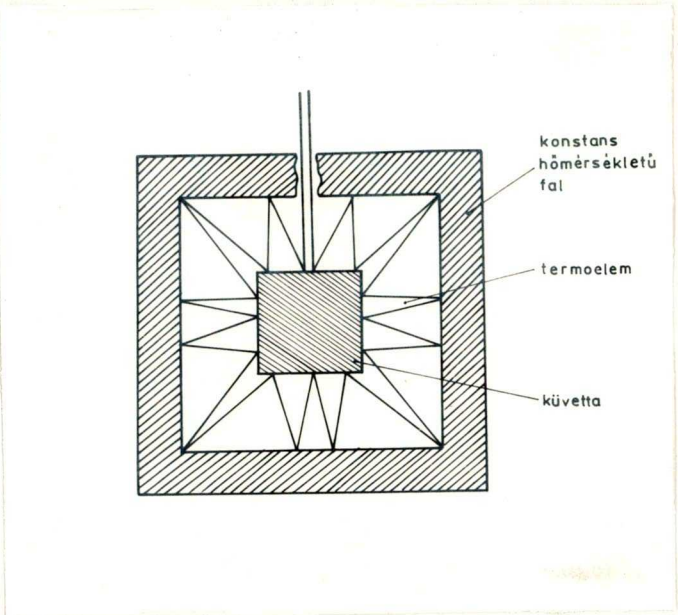
sével egyre nagyobb szerepet kap a kvantumhatásfok kalorimetriás módszerrel történő mérése. A módszer azon a tényen alapul, hogyha fotokémiai reakciók nem játszódnak le, akkor a fluoreszkáló oldat által abszorbeált fényenergia kétféleképpen alakulhat át: egy része lumineszcencia formájában kisugárzódik, másik része pedig sugárzásnélküli átmenetek során az oldat belső energiáját növeli. A különböző kalorimetriás módszerek megvalósitásakor a sugárzásmentes folyamatok energiahatásfokát /η_T-t/ mérik. η_T^e meghatározása ugy történik, hogy mérik az oldat belső energiájának növekedését, vagy az abszorbeált fény energiájához, vagy egy nem fluoreszkáló, de ugyanugy abszorbeáló oldat belső energiájának növekedéséhez viszonyitva. Ha nincsenek fotokémiai reakciók, a lumineszcencia energiahatásfoka η_T^e komplementerével egyenlő. A kvantumhatásfok igy az ismert összefüggés segitségével számitható:

$$\eta_q = \frac{\bar{\nu}_a}{\bar{\nu}_f} \left(1 - \eta_T^e\right) \quad ,$$

ahol $\bar{\nu}_a$ az abszorpció, $\bar{\nu}_f$ az emisszió átlagfrekvenciája.

Az oldat belső energiájának növekedése jelentkezhet termoelemmel mérhető hőmérsékletváltozásban, ill. a kapilláris cső segitségével mérhető térfogatváltozásban, ujabban pedig a térfogat- és a nyomásváltozás detektálása mikrofonnal, vagy piezokristállyal történik.

Termoelemmel történő detektálást alkalmazott Aljencev [45], aki a hőmérsékletváltozást vörösréz konstantán termoelemmel mérte /2.9. ábra/. A *K* küvetta egy konstans hőmérsékletü kamrában volt felfüggesztve. A küvettának a kamra konstans hőmérsékletü,



2.9. ábra

fekete falához viszonyitott hőmérsékletváltozását a termoelemek mérik. A mérőpontok szimmetrikusan helyezkednek el az oldalfalaknál, az ellenpontok pedig az izotermikus falba vannak beágyazva. A rendszerben a hőveszteségek legnagyobb részét a termoelem okozza. A belső energia /U/ időbeli változása

$$U(t) = C_p \left[T(t) - T_o \right] \qquad 2.35.$$

összefüggéssel adható meg, ahol C_p az oldat hőkapacitása. A belső energia változásának sebességét a

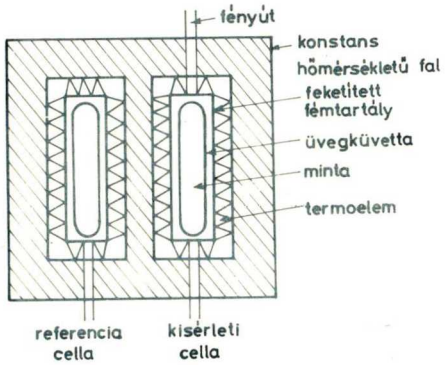
$$\frac{dU}{dt} = E\eta_T^e A(t) - BU(t) \qquad 2.36.$$

differenciálegyenletből határozhatjuk meg, itt E a besugárzott energia oldat által abszorbeált része, $A(t)$ a beeső sugárzás teljesitménye az idő függvényében, B pedig a hőveszteséget figyelembe vevő tényező. A fentiekből

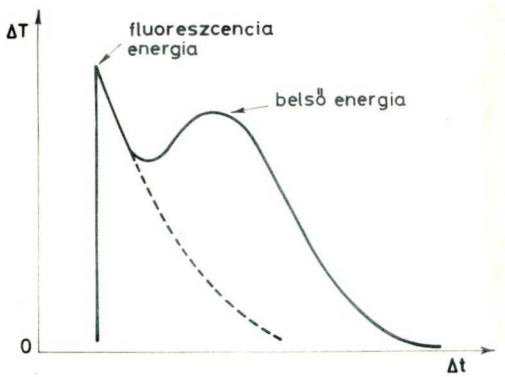
$$T(t) - T_o = \frac{E\eta_T^e A(t)}{BC_p} \left(1 - e^{-Bt}\right). \qquad 2.37.$$

Legyen $t >> B$, ekkor az elérhető maximális hőmérséklet emelkedés $\Delta T_m = \frac{E\eta_T^e A(t)}{BC_p}$. Ebből pedig már η_T^e számitható. Annál pontosabb a mérés, minél több fluoreszcencia fény tud kilépni a küvettából, ezért a felület kis részét foglalhatja csak el a termoelem. A berendezés érzékenysége attól függ, mennyire lehet stabillá tenni a környezet hőmérsékletét.

A termoelemes detektáláson alapuló kvantumhatásfok-mérésre a Chastel és Tachoire [46] által alkalmazott Tian-Calvet kondukciós mikrokaloriméter /2.10. ábra/ ajánlható. Ebben a kaloriméterben a küvetták olyan fémfoglalatban helyezkednek el,



2.10. ábra



2.11. ábra

amelyeknek belseje teljesen abszorbeáló fekete anyaggal van bevonva. A termoelemek egyik pontja a fémcellához, másik pontja a konstans hőmérsékletü külső falhoz van erősitve. A két küvetta azonos mintát tartalmaz és a közöttük lévő hőmérséklet-különbséget mérik. A mintába egy fényimpulzussal történő megvilágitás után fénykibocsátás és az oldat hőmérsékletének vál-

tozása jön létre. A küvettából kilépő lumineszcencia fényt az elfeketitett fém teljesen abszorbeálja, ezáltal hőmérséklete hirtelen megemelkedik. Időben eltolódva jelentkezik a hőátadásból származó hőmérsékletemelkedés. /2.11. ábra/ Az ábrán F a fluoreszcencia energiát, S a sugárzásnélküli folyamatok során létrejött belső energia változást jelenti. Az első csucsot a fémhenger által abszorbeált fény, a másodikat a sugárzásmentes folyamatok során keletkezett hő kidiffundálása okozza. Ismerve a berendezés válaszidejét, különválasztható a két maximum, és mérhető az η_T^e energiahatásfok.

A hőmérsékletváltozás detektálására Seybold és munkatársai [6] egy un. adiabatikus kalorimétert alkalmaztak. Az oldat térfogatváltozását mérték egy kapilláris cső segitségével. A mérendő oldat ugy szerepelt, mint önmaga termométere. Mivel kis hőmérsékletváltozásokra érvényes a

$$V = V_o (1 + \alpha \Delta T) \qquad 2.38.$$

összefüggés, ahol V_o, ill. V a kezdeti, ill. a végállapot térfogata, ΔT a hőmérsékletváltozás, α a hőtágulási együttható és

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad , \qquad 2.39.$$

ahol ΔU a belső energia változása, m_1, ill. m_2 a minta, ill. a mintatartó tömege, c_1 ill. c_2 fajhők, igy a kapillárisban a szintemelkedés

$$\Delta U = \frac{\alpha V_o \Delta U}{A (m_1 c_1 + m_2 c_2)} = \beta \Delta U, \qquad 2.40.$$

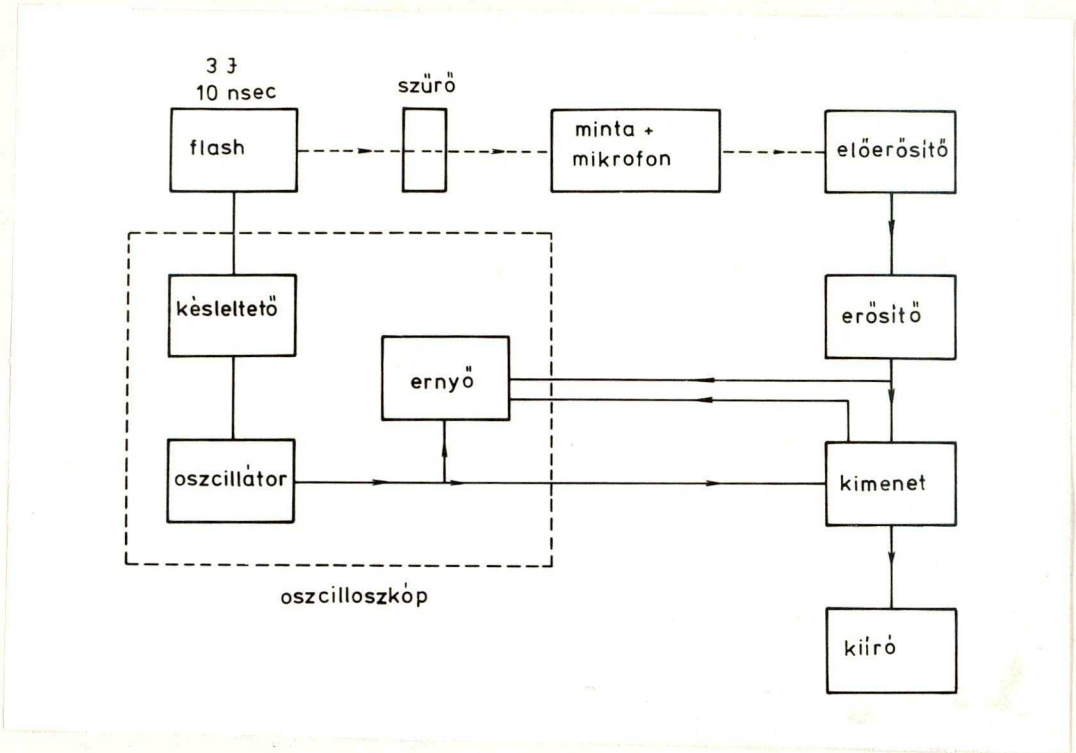
ahol A a kapilláris keresztmetszete. A mérésükhöz referencia oldatként metanolban oldott anilin kék-feketét használtak. Igy mérték fluoreszcein és brómozott származékai 0,01 M KOH, 95 %-os etanolos oldatainak kvantumhatásfokát és eredményeik jó egyezést

mutatnak a fotometriásan mért adatokkal.

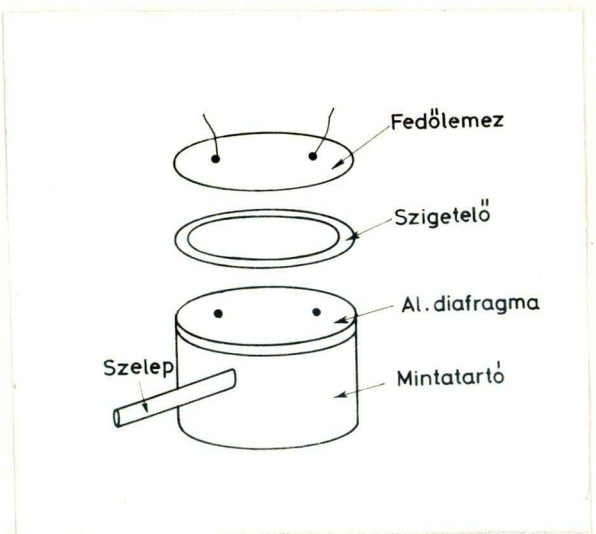
Az eddig ismertetett kalorimetriás módszerek csak akkor alkalmazhatók jól kvantumhatásfok-mérésre, ha megfelelő mértékben kiküszöbölhető a környezet hőmérsékletingadozásaiból származó hiba. Megvalósitásukhoz folytonos, vagy kis frekvenciával szaggatott fény alkalmazható. Legnagyobb hátrányuk, hogy a mérések elvégzése hosszadalmas.

Az utóbbi években a megbizható, nagy energiáju festéklézerek megjelenésével került előtérbe a sugárzásmentes folyamatok η_T^e energiahatásfokának mérésére az optoakusztikus spektroszkópia /PAS/. A módszer alapja, hogyha a mintát periodikusan szaggatott fénnyel világitjuk meg, akkor az abszorbeált energia azon része, amely nem sugárzódik ki fluoreszcencia fény formájában, az oldatban periodikus nyomásfluktuációt hoz létre és ez érzékeny mikrofonnal, vagy piezokristállyal detektálható. Az optoakusztikus spektrométereket főleg szilárd és gáz halmazállapotu minták abszorpciós spektrumainak meghatározására használták, és kevés olyan közlemény van, amelyekben ezt a technikát a kvantumhatásfokmérés céljaira alkalmazzák.

Az első cikk, amely ily módon irja le a kvantumhatásfokmérést, 1969-ből származik, amelyben Callis és munkatársai [47] egy flash kalorimétert irnak le. A berendezés blokk diagramja a 2.12. ábrán látható. A nyomásváltozás detektálására kondenzátor-mikrofon /2.13. ábra/ szolgált. A flash gerjesztés után a folyadék kitágul és a diafragma deformálódik. A mintatartó két oldalán lévő szelep az állandó melegedésből származó tulnyomás megakadályozására szolgál. Kimutatható, hogy



2.12. ábra



2.13. ábra

József Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

$$U_{jel} = \frac{U_o}{Ax} \frac{\alpha V dQ}{c_p + c_v \kappa \beta} e^{-t/RC} \quad , \qquad 2.41.$$

ahol U_o a mikrofonra adott külső feszültség, R külső ellenállás, C a mikrofon kapacitása, A a mikrofon keresztmetszete, x a diafragma elmozdulása, c_p , c_v fajhők, $\kappa \sim k/l$, ahol k a diafragma erőállandója, l a küvetta hossza, β a kompresszibilitás.

2.41-ből dQ meghatározható és igy

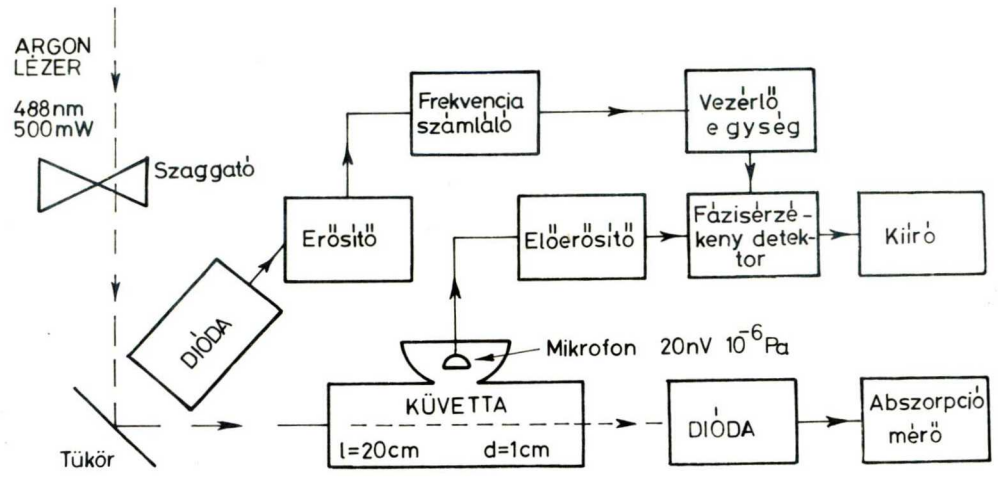
$$\eta_q = \frac{N h\bar{\nu}_a - dQ}{N h\bar{\nu}_f} \quad , \qquad 2.42.$$

ahol N az oldott molekulák cm^3-kénti száma. Ezzel a módszerrel etanolban oldott antracént vizsgáltak.

A = 3,2 cm^2, dx = $1 \cdot 10^{-8}$ cm, U_o = 100 V, U_{jel} = 10^{-4} V, C = 30 pF, dV = $3,2 \cdot 10^{-8}$ cm^3 volt, amely dT = $3,5 \cdot 10^{-4}$ ^oC hőmérsékletváltozást és 64 µJ energiaváltozást jelentett, amelyet jól tudtak detektálni. Az előzőek továbbfejlesztett változata Lahmann és Ludewig berendezése [48] /2.14. ábra/.

D_1 a T tükörről szóródó fényt érzékeli, ami inditja a frekvenciaszámlálót és a referencia egységet, amely a fázisérzékeny detektort vezérli. Piezoelektromos mikrofont használtak, amellyel a minimális detektálható feszültség 20 nV volt, és ez 10^{-6} Pa nyomásnak felelt meg. Vizben oldott 3×10^{-7} M koncentrációju rodamin 6G kvantumhatásfokát mérték, referencia oldatként, vizben oldott $0,4 \times 10^{-4}$ M nátrium dikromátot használtak. A rodamin 6G hatásfokára 0,96 $\pm$ 2 %-ot kaptak.

A fotoakusztikus mérési technika egy másik lehetséges megvalósitási módja, amelynél a mikrofon nem érintkezik közvetlenül a vizsgálandó folyadékkal, hanem az oldat hőmérsékletváltozásának hatására az őt közvetlenül körülvevő gázban létrejött

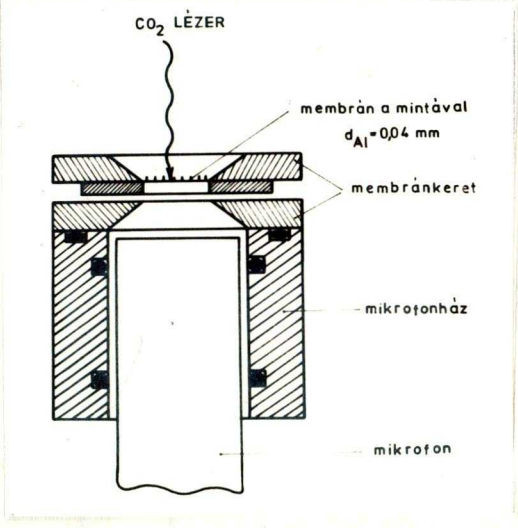


2.14. ábra

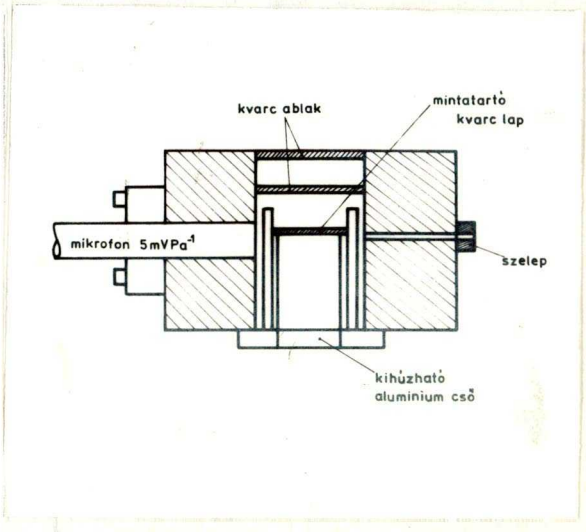
nyomásfluktuációt méri. A detektor jele ebben az esetben a minta abszorpciós együtthatója és hatásfoka mellett függ a fény szaggatási frekvenciájától, valamint a minta és a csatoló gáz hővezetési tényezőitől. A kisérleti adatok kiértékelésére Rosencwaig dolgozott ki eljárást [49]. Feltételezi, hogy a minta egy zárt cella belsejében van, amely gázt, legtöbb esetben levegőt tartalmaz. A mintát periodikusan szaggatott, monokromatikus fénnyel besugározva, a szilárd anyagból a gázba létrejövő periodikus hőáramlás hozza létre az akusztikai jelet. Csak keskeny levegőréteg /~ 0,2 cm 100 Hz-es szaggató frekvenciánál/ érzékeli a periodikus hőáramot. A levegő ezen határrétege ugy szerepel, mint egy vibrációs dugattyu. A cellában igy létrejövő periodikus nyomásváltozás egyenesen arányos a mintá-

ból kiáramló hőmennyiséggel. Jól meghatározott kapcsolat van az akusztikai jel nagysága és a minta által abszorbeált fény mennyisége között.

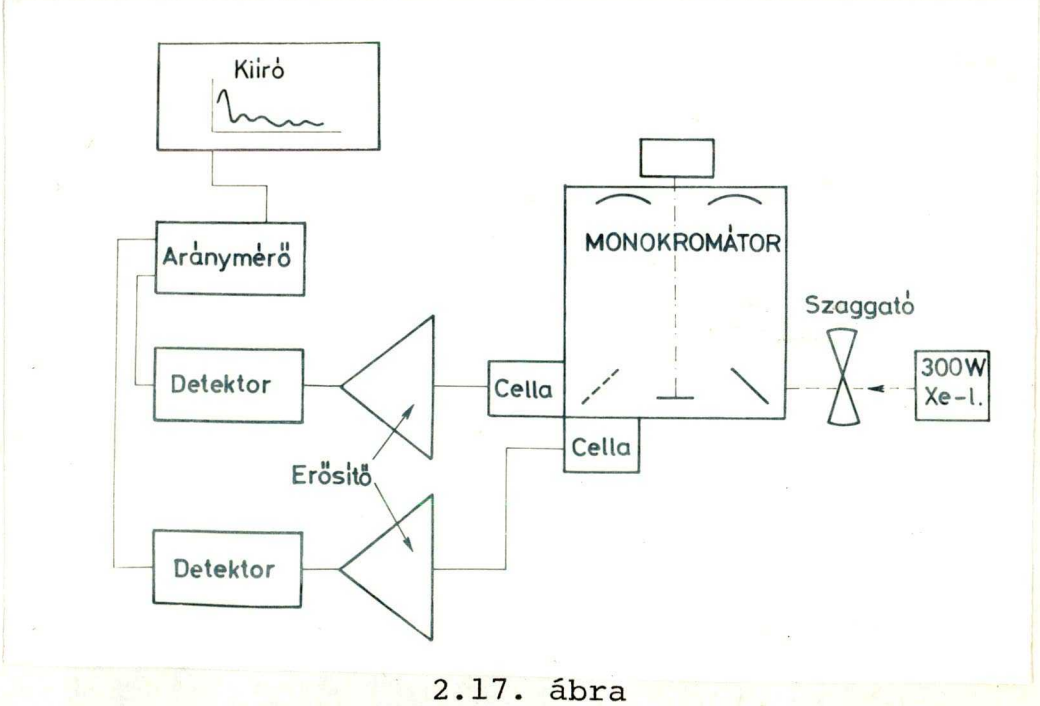
Hasonló elven müködik Kanstad "nyitott membránu spektrofonja" [50] is, /2.15. ábra/, amellyel kis folyadékcseppek abszorpcióját mérték. Adams és munkatársai [51, 38] készüléke /2.16., 2.17. ábra/ is hasonló elven müködik.



2.15. ábra



2.16. ábra



2.17. ábra

Ez utóbbiban a referenciacellába feketeszénport helyeztek, ami jól abszorbeál az egész vizsgált hullámhossztartományban. Ezzel a készülékkel egyrészt oldatok transzmissziós spektrumát lehet meghatározni ugy, hogy egy 50 mm hosszu, 20 mm átmérőjü kvarckövettát kell elhelyezni az optoakusztikus cella és a monokromátor kilépő rése közé. Mindkét cella feketeszénport tartalmaz, igy elkerülhető a hullámhosszra való hitelesités. A kvantumhatásfokmérés pedig ugy történik, hogy az egyik cella mintatartó kvarclapjára a vizsgálandó oldat 100 µl-es mennyiségét pipettázzák, igy mérték 0,1 n H_2SO_4-ben oldott kinin-biszulfát kvantumhatásfokát. Abszorbeáló, de nem lumineszkáló oldatként 0,1 n sósavban oldott kinin-szulfátot használtak, a gerjesztő hullámhossz 366 nm volt. Mindkét anyag által létrehozott fotoakusztikus jelet meghatározták a koncentráció függvényében és a jelek hányadosából határozták meg a kvantumhatásfok értékét, amely 0,53 $\pm$ 0,02-nak adódott.

A felsorolt kalorimetriás technikák előnye a fotometriás módszerekkel szemben, hogy kiküszöbölhetők a törésmutatóra, a geometriára és a polarizációs hibákra való korrekciós eljárások. Hátrányuk, hogy aránylag nagy koncentrációkra van szükség, ha az oldat lumineszcencia hatásfoka nagy, igy jelentős lehet a reabszorpcióból és szekunder lumineszcenciából származó hiba.

Saját vizsgálataink nagy részét Vavilov módszerrel végeztük, azonban több szempont szükségessé tette más módszerek alkalmazását. A fenti rövid összefoglalóból kitünik, hogy az optoakusztikus módszer alkalmas kvantumhatásfok-mérésre. Vizsgálataink során megkezdtük egy ilyen elven müködő készülék összeállitását. A szükséges elemek beszerzése után végzett előkisérletek

azt mutatják, hogy az általunk vizsgált kicsiny koncentrációk tartományában a berendezés érzékenységét növelni kell, nagyobb teljesitményü mikrofon segitségével, vagy pedig az elektromos jel jelentős felerősitésével.

A módszer megvalósitása azért is célszerünek látszik, mivel nem csak kvantumhatásfok-mérésre alkalmas. Alkalmazható nagyon kis abszorpciók mérésére [52], anyagok termális tulajdonságainak meghatározására [53], opálos anyagok abszorpciójának mérésére [54], anyagvizsgálatra [55], szennyezés kimutatására, [56], valamint számos biofizikai probléma megoldására.

Számunkra legfontosabb talán az a tulajdonsága, hogy kis kvantumhatásfok- értékek is meghatározhatók vele [57], mivel nem optikai átmenetek hatásfokára ad közvetlenül információt. Érzékenysége nem olyan nagy mértékben hullámhosszfüggő, mint az eddig alkalmazott optikai mérőmódszerek, igy alkalmas a hatásfok hullámhosszfüggésének és abszolut értékének meghatározására egyaránt.

2.3. A lumineszcencia csillapodási idejének mérése

A vizsgált festékoldatok fluoreszcencia csillapodási idejének mérése az intézetünkben összeállitott fázisfluoriméterrel [16], ill. impulzusfluoriméterrel [58] történt. Mivel e kérdéskör taglalása jelen munka keretén tulhalad, másrészről Szücs Katalin [60] egyetemi doktori értekezésében ez részletesen megtalálható, ezért e helyen nem találjuk szükségesnek ezek leirását.

2.4. A vizsgált oldatok és kiválasztásuk szempontjai

A vizsgálandó oldatokat ugy választottuk meg, hogy a lumineszkáló vegyületek különböző tipusai /akridin, xantén, ill. oxazin származékok/ képviselve legyenek, igy több festékcsoportra tudtuk megvizsgálni az egyes lumineszcencia-jellemzők közötti kapcsolatokat.

festékcsoport	anyagnév	gyár
xantén	rodamin 6G	MERCK
	rodamin 6G	NEN PILOT 559 p
	rodamin B	MERCK
	fluoreszcein	MERCK
akridin	tripaflavin /3,6 diamino, 10 metilakridinium-klorid/	HOECHST
	3,6-diamino-akridin×HCl	Fluka
	9-amino-akridin	MERCK
	rodulin orange	MICHROME
	proflavin-szulfát	FLUKA
oxazin	krezil violet	EASTMAN

2.1. táblázat

A vizsgált anyagokat a 2.1. táblázat tartalmazza, amelyben feltüntettük a festéket előállitó gyár nevét, mivel néha különböző gyárak azonos néven forgalmaznak különböző strukturáju ve-

gyületeket. A Merck gyártmányu rodamin 6G-t kromatográfiásan [59], a tripaflavint átkristályositással tisztitottuk. A többi vizsgált festék kromatográfiásan egységesen viselkedett, igy nem tartottuk szükségesnek további tisztitási eljárások elvégzését.

Oldószerként kétszer desztilált etanolt, metanolt, vizet, 0,1 n ill. 0,01 n NaOH-t használtunk. A koncentrációkat mindig ugy választottuk meg, hogy a koncentrációs kioltás a dimerizáció és a szekunder fluoreszcencia hatása elhanyagolható legyen. Fluoreszcencia standardként $2 \cdot 10^{-5}$ M 1 n kénsavban oldott kininszulfátot alkalmaztunk. Kétféle, Sigma, ill. hatszor átkristályositott gyógyszertári kinin-szulfátot hasonlitottunk össze, de közöttük lényeges különbséget nem találtunk.

Kvantumszámlálóként etilénglikolban oldott 4 g/l rodamin B-t, ill. 4 g/l metilénkéket használtuk.

3. Kisérleti eredmények és diszkusszió

Munkánk célja a szerves festékmolekulákra jellemző paramétereknek, elsősorban a sugárzásos átmeneti gyakoriságoknak k_{FM}, illetve ezek reciprokértékeinek, a természetes csillapodási idő τ_o értékeinek meghatározása. Mint az 1. fejezetben ismertettük, τ_o meghatározására több/elméleti uton nyert/ összefüggés ismeretes, az alábbiakban összefoglaljuk és az egyértelmüség kedvéért indexszel látjuk el ezeket. Az egyenletekben itt a frekvenciát hullámhosszal helyettesitettük, megfelelő módon, mivel a számitások elvégzését ez lényegesen megkönnyiti.

A Strickler-Berg egyenlet:

$$\frac{1}{\tau_{OS}} = 2{,}880 \cdot 10^{-9}\, n^2 \cdot \frac{\int_o^\infty f_q(\lambda)\, d\lambda}{\int_o^\infty \lambda^3 f_q(\lambda)\, d\lambda} \int_o^\infty \frac{\varepsilon(\lambda)}{\lambda}\, d\lambda \quad , \qquad 3.1.$$

a Förster-egyenlet:

$$\frac{1}{\tau_{OF}} = 2{,}880 \cdot 10^{-9}\, n^2 \int_o^\infty \left(\frac{2}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda}\right)^3 \frac{1}{\lambda}\, \varepsilon(\lambda)\, d\lambda \quad , \qquad 3.2.$$

a Nyeporent-Ketskeméty-féle egyenlet:

$$\frac{1}{\tau_{ON}} = 2{,}880 \cdot 10^{-9}\, n^2\, \frac{\varepsilon(\lambda)}{\lambda^4 f_q(\lambda)} \cdot e^{-\frac{hc}{kT}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_o}\right)} \quad , \qquad 3.3.$$

a Blohincev-féle összefüggés:

$$\frac{1}{\tau_{OB}} = 2{,}880 \cdot 10^{-9}\, n^2\, \frac{1}{(\lambda')^5 \cdot f_q(\lambda')} \cdot \lambda \cdot \varepsilon(\lambda) \quad , \qquad 3.4.$$

ahol

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{2}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda} \quad ,$$

és a Lewis-Kasha-féle egyenlet:

$$\frac{1}{\tau_{OL}} = 2,880 \cdot 10^{-9} \; n^2 \; \frac{\int_o^\infty \lambda^{-2} f_q(\lambda)\, d\lambda}{\int_o^\infty f_q(\lambda)\, d\lambda} \; . \int_o^\infty \lambda^{-2} \varepsilon(\lambda)\, d\lambda \; . \qquad 3.5.$$

A hatásfok és csillapodási idő méréséből meghatározható természetes élettartam reciproka pedig:

$$\frac{1}{\tau_{OM}} = \frac{\eta}{\tau} \quad . \qquad 3.6.$$

A fenti egyenletekben λ cm-ben, $f_q(\lambda)$ cm^{-1}-ben, $\varepsilon(\lambda)$ $M^{-1}cm^{-1}$-ben értendő, $\int_o^\infty f_q(\lambda)\, d\lambda = 1$, a konstans tényező a $8\Pi \cdot 2,303 \cdot 10^3 \cdot c \cdot N$ szorzatból adódik, ahol c a fénysebesség cm s^{-1}-ben, N_A az Avogadro-féle szám molekula mol^{-1} -ben. Ilyen mértékegységek választása mellett τ_o-t secundumban kapjuk meg.

3.1. A vizsgált anyagok fluoreszcencia-jellemzőire vonatkozó vizsgálatok

A természetes csillapodási idő meghatározásához ismernünk kell az abszorpciós és az emissziós spektrumot, a kvantumhatásfok hullámhosszfüggését, az abszolut kvantumhatásfok, valamint a lumineszcencia csillapodási idejének pontos értékeit.

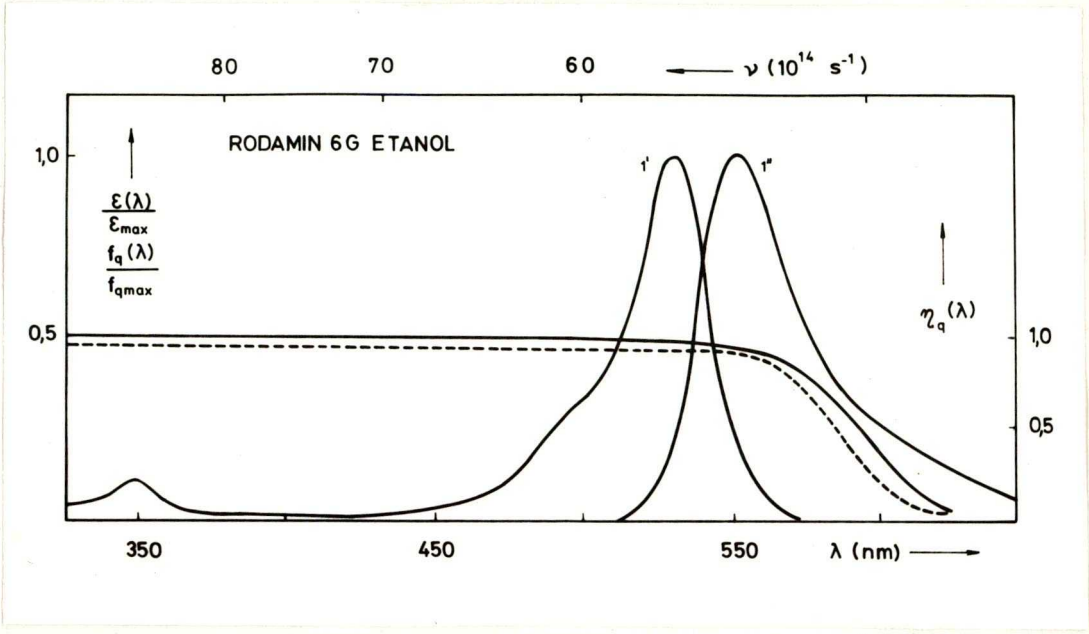
a, Egy-egy anyag abszorpciós spektrumát legalább két-két, különböző koncentrációju oldat vizsgálatával határoztuk meg. Ellenőriztük a Lambert-Beer törvény érvényességét, az esetle-

ges dimerizációból származó hibák elkerülésére. A maximumnál, ill. a 9-amino-akridin x HCl-nél a 435 nm-nél 1-re normált abszorpciós spektrumokat 3.1. - 3.8. ábrákon mutatjuk be /1' , 2', 3' ... görbék/. Jól látható, hogy a kinin-szulfát kivételével a vizsgált anyagok $S_o \rightarrow S_1$ abszorpciós sávja jól elkülönithető a többi abszorpciós sávtól. A vizsgált rendszerek fő abszorpciós sávjának maximális moláris dekadikus extinkciós koefficiens értékeit a 3.1. táblázatban tüntettük fel. Látható, hogy minden anyagra teljesül a 3.1., 3.2., 3.5. egyenletek alkalmazhatóságára tett $\varepsilon_{max} > 8 \cdot 10^3$ /M·cm/$^{-1}$. Az ábrákon és a táblázatokban /M/ a Merck, /N/ a NEN gyártmányu rodamin 6G-t jelenti.

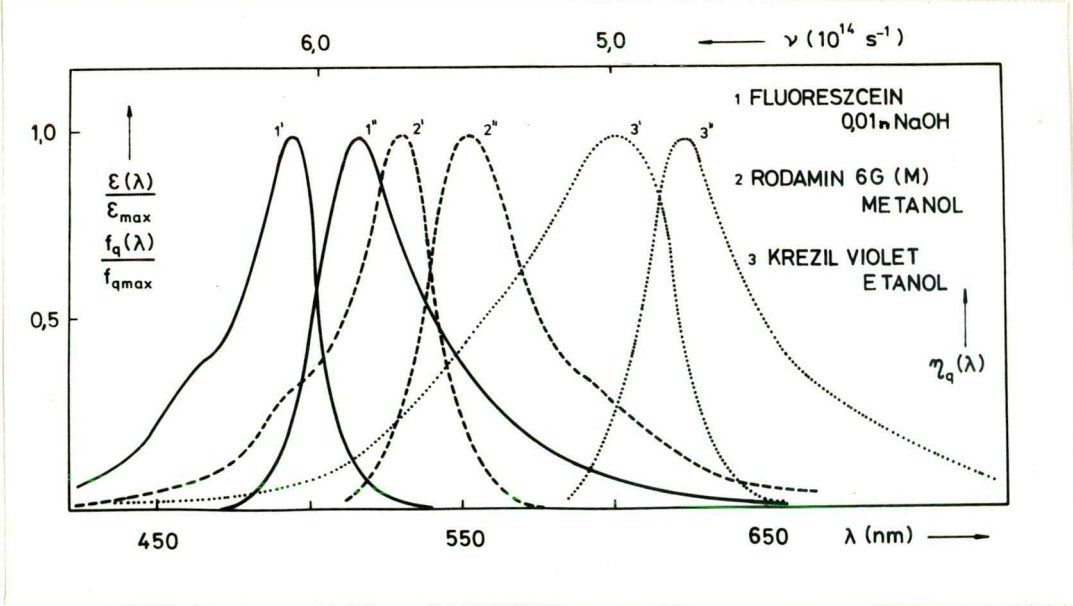
b, A fluoreszcencia spektrumok felvételekor betartottuk azokat a feltételeket, amelyek a megfelelő kiértékelő formulák alkalmazhatóságához szükségesek. A koncentrációkat és a rétegvastagságot ugy választottuk meg, hogy a szekunder fluoreszcenciának ne legyen számottevő spektrális hatása. Megfelelő pontossággal tudtuk mérni a fluoreszcenciaspektrumok hosszuhullámu részét is, ami előfeltétele a pontos területi normálásnak. Az egyes anyagok fluoreszcencia spektrumait 3 különböző gerjesztő hullámhossz és 2 különböző koncentráció mellett is megvizsgáltuk, de nem tapasztaltunk lényeges spektrális változást. A kapott átlag $f_q(\lambda)/f_{qmax}$ spektrumokat tüntettük fel a 3.1. - 3.8. ábrákon, /1'' , 2'' , 3'' ... görbék/.

A Merck és NEN gyártmányu rodamin 6G abszorpciós és emissziós spektrumai között nem tapasztaltunk különbséget, ezért ezeket külön nem ábrázoltuk. Mint a 3.4. ábráról látható, nincs jelentős eltérés az etanolban és metanolban oldott rodamin B abszorpciós és emissziós spektrumai között, mig a 6% CH_3COOH-t tartal-

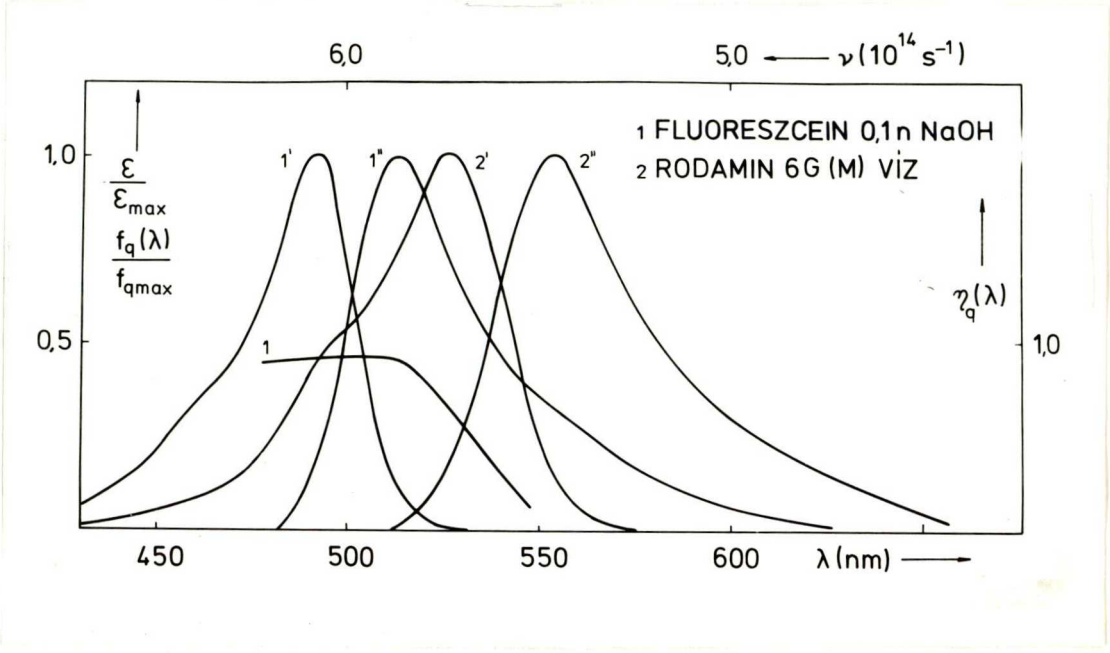
SZEGED



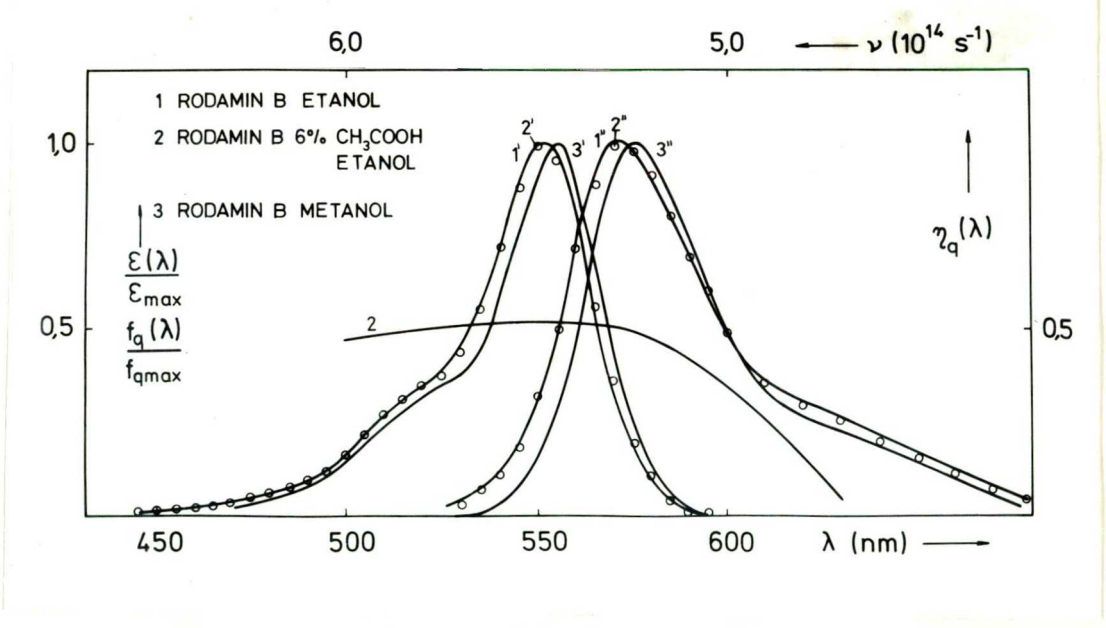
3.1. ábra



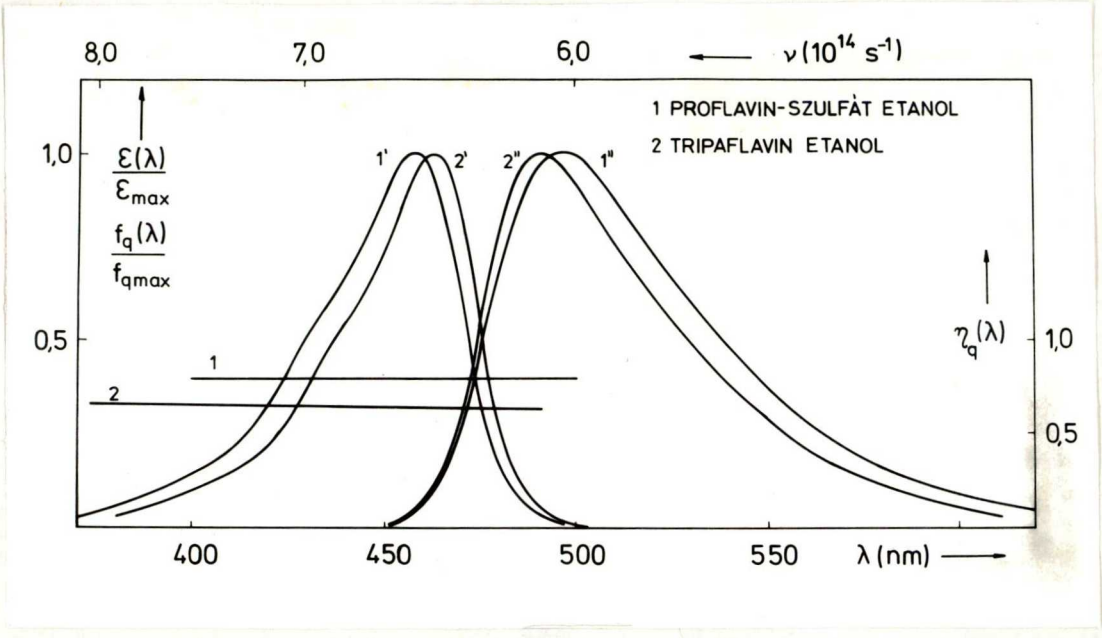
3.2. ábra



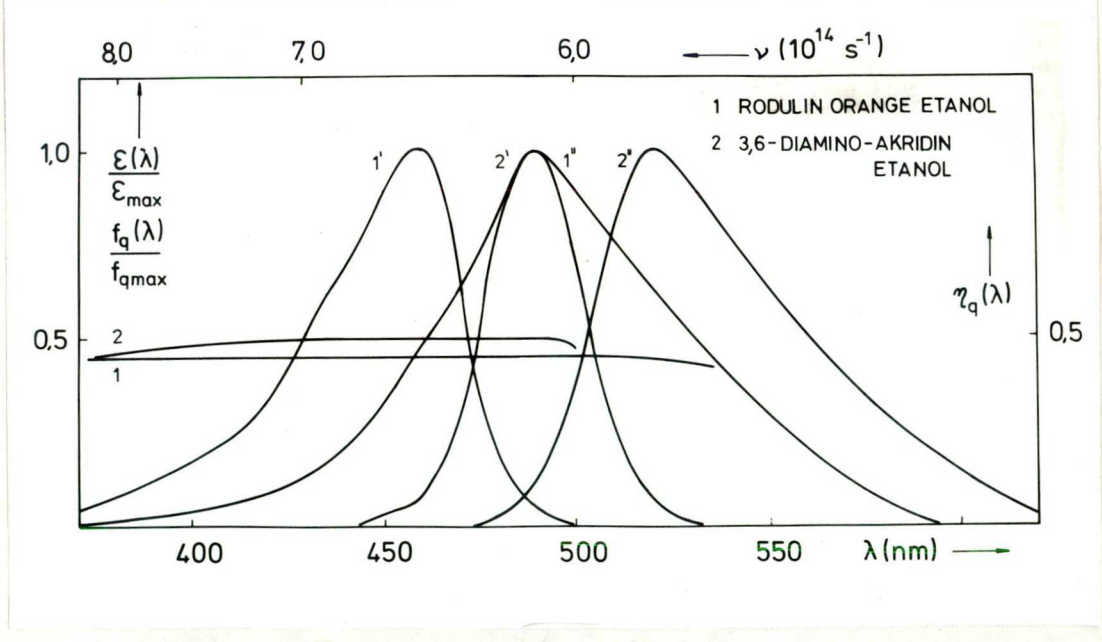
3.3. ábra



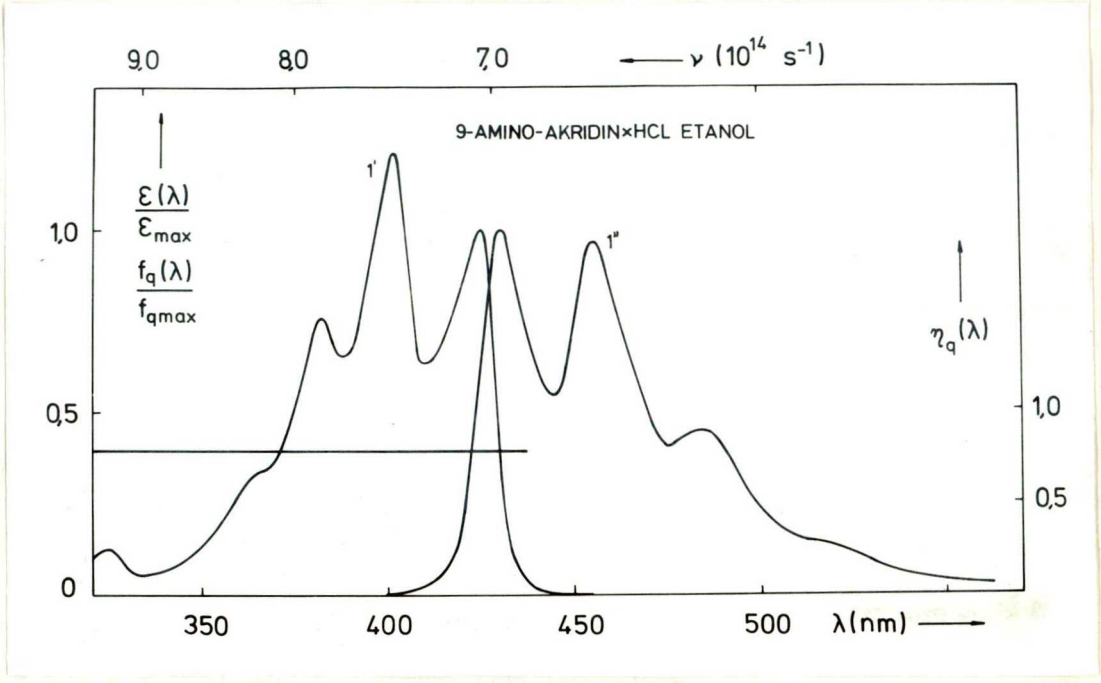
3.4. ábra



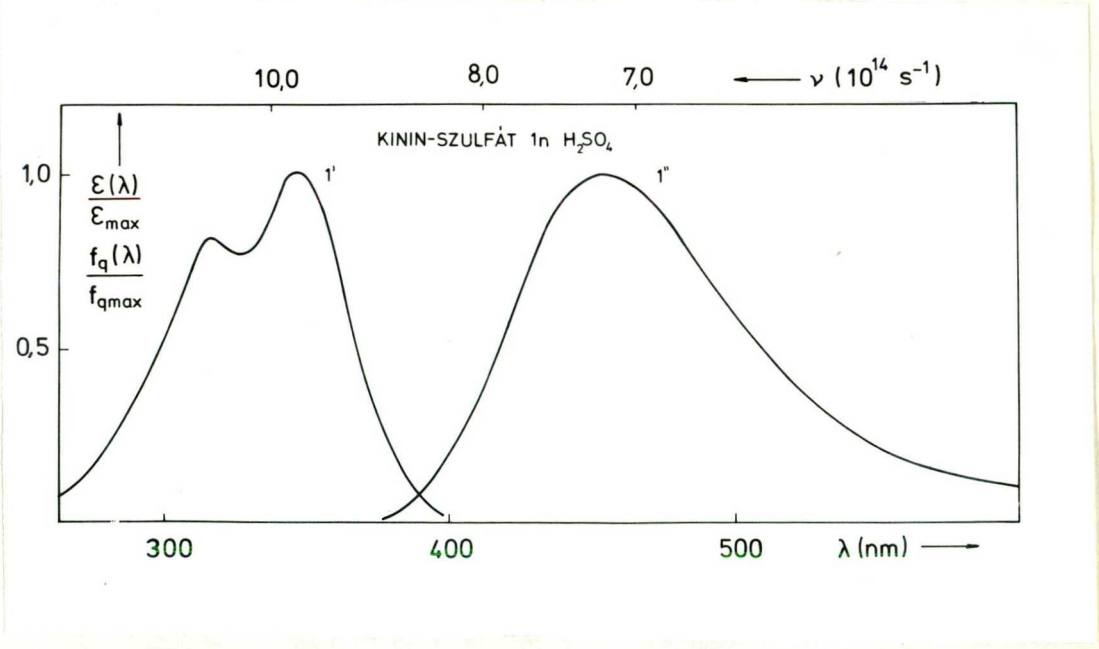
3.5. ábra



3.6. ábra



3.7. ábra



3.8. ábra

Anyag	Oldószer	$\varepsilon_{max} \cdot 10^{-3}$	τ (ns)	η_V	η_{WT}
Rodamin 6G /M/	etanol	103,60	3,8	0,98	0,99
Rodamin 6G /M/	metanol	104,65	3,8	0,91	-
Rodamin 6G /N/	etanol	100,00	2,9	0,94	0,97
Rodamin 6G /M/	viz	80,70	4,1*	0,81	-
Fluoreszcein	0,1 n NaOH	83,86	3,97	0,92	0,92
Fluoreszcein	0,01 n NaOH	80,70	3,97	0,92	-
Rodamin B	etanol	111,95	2,88	0,86	-
Rodamin B	metanol	108,75	2,5	0,75	-
Rodamin B	6 % CH_3COOH etanol	117,00	2,43**	0,52	-
Krezil violet	etanol	73,57	3,87	0,54	-
Rodulin orange	etanol	37,4	4,38	0,44	-
Tripaflavin	etanol	48,3	5,12	0,64	0,60
9-Amino-akridinxHCl	etanol	11,48	18,46	0,79	0,79
3,6-Diamino-akridin	etanol	50,70	5,47	0,50	0,47
Proflavin-szulfát	etanol	88,60	5,34	0,60	0,78
Kinin-szulfát	1 n H_2SO_4	10,48	20,20	0,546**	-

3.1. táblázat

mazó etanolban oldott rodamin B abszorpciós és emissziós spektruma a hosszabb hullámok felé tolódik el. Ugyanezt tapasztalta P. J. Sadkowski és G. R. Fleming [73] is.

c, A Ketskeméty-Nyeporent /3.3./, ill. a módositott Blohincev-féle /3.4./ összefüggés alkalmazási tartományához, illetve a kétféle módon, különböző gerjesztő fény hullámhosszak mellett mért abszolut kvantumhatásfok-értékek összehasonlithatóságához szükség volt a kvantumhatásfok hullámhosszfüggésének vizsgálatára. Mérési eredményeink a 3.1., 3.3., 3. 5., 3.6. és 3.7. ábrákon látható, illetve a 3.3. ábrán a fluoreszcein és a 3.3. ábrán az ecetsavas rodamin B hatásfokfüggvényeit Dombi [76] munkájából vettük. A 3.1. ábrán a szaggatottan kihuzott görbe jelenti a NEN, a folytonosan kihuzott a Merck gyártmányu rodamin 6G hatásfokfüggvényét. Az ábrákról látható, hogy mindegyik vizsgált anyagra a kvantumhatásfok megközelitőleg független a gerjesztő fény hullámhosszától az emissziós maximumhoz tartozó hullámhosszértékig, igy ebben a tartományban használhatjuk a Ketskeméti-Nyeporent-féle összefüggést a 3.3. egyenletben megadott formájában. A hatásfok hullámhosszfüggésére vonatkozó vizsgálatainkat minden anyagnál csak egy-egy oldószerben végeztük el, mivel a függvény menetében lényeges változás nem várható az oldószer változtatásával.
A krezil violet hatásfoka Brannon [35] munkája szerint az általunk vizsgált tartományban hullámhosszfüggetlennek tekinthető.

d, Munkánk során nagy gondot kellett forditanunk a kvantumhatásfok abszolut értékeinek pontos meghatározására. Az általunk vizsgált rendszerekre ugyanis az irodalomban vagy nincs adat, vagy a fellelhető értékek nagy szórást mutatnak Ezt szem-

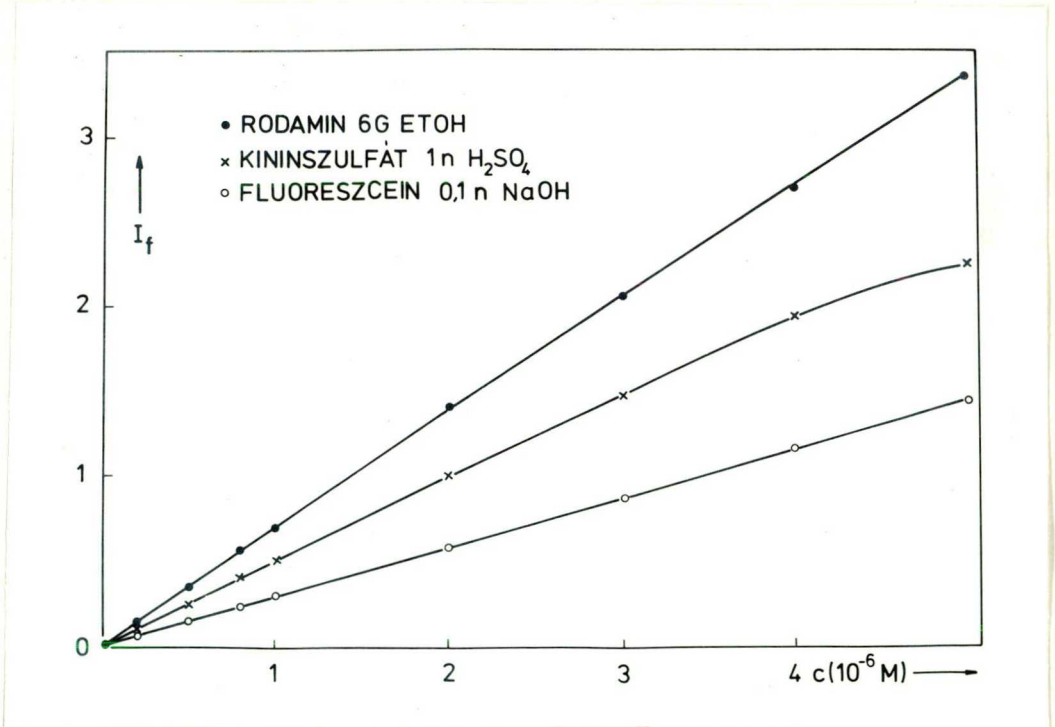
Anyag	Oldószer	$\eta_{irodalom}$	η
Rodamin 6G	etanol	0,93 [75]; 0,85 [78]; 0,88 [79]; 0,95 [85]	0,98
Rodamin 6G	metanol	0,86 /488 nm/ [79]; 0,80 /546 nm/ [79]	0,91
Rodamin 6G	viz	0,76 /488 nm/ [79]; 0,81 /546 nm/ [79]; 0,91 [48]	0,81
Rodamin B	etanol	0,71 [73]; 0,73 [72]; 0,97 [1]; 0,71 [74]; 0,68 [25]; 0,97 [24]; 0,98 [75]; 0,69 [80]	0,86
Rodamin B	6 % CH_3COOH etanol	0,49 [73]; 0,53 [19]; 0,80 [15]; 0,70 [12]; 0,50 [76]	0,52
Fluoreszcein	0,1 n NaOH	0,90 [70]; 0,77 [26]; 0,92 [24]; 0,93 [71]; 0,93 [1]; 0,95 $\pm$ 0,03 [35]; 0,85 [72] 0,94 [15]; 0,93 [6]	0,92
Krezil violet	etanol	0,54 [70]; 0,50 /546 nm/ [79]; 0,51 /548 nm/ [79]	0,54
9-Amino-akridin	etanol	0,99 [2]; 0,90 [80]	0,79
3,6-Diamino-akridin	6 % CH_3COOH etanol	0,59 [76]; 0,61 [12]	0,50
Tripaflavin	etanol	0,43 [19]; 0,68 [15]; 0,77 [16]; 0,93 [12]	0,64
Kinin-szulfát	1 n H_2SO_4	0,546 [18]; 0,54 $\pm$ 0,02 [26]; 0,561 $\pm$ 7 % [37]; 0,53 $\pm$ 0,02 [38]	
Kinin-biszulfát	1 n H_2SO_4	0,54 [80]; 0,54 [2]; 0,54 [5]; 0,55 [25]; 0,56 [37]; 0,55 [79]	

3.2. táblázat

lélteti a 3.2. táblázat, amelyben az általunk vizsgált anyagokra talált irodalmi értékeket tüntettük fel. Mint a táblázatból is látható, egyedül a kinin-szulfát, ill. a kinin-biszulfát az az anyag, amelyre a különböző szerzők azonos értéket adnak meg. A legnagyobb szórás pedig a rodamin B kvantumhatásfok-értékeiben mutatkozik. A táblázatban a hatásfokértékek mellett zárójelben szereplő hullámhosszértékek a gerjesztés hullámhosszát jelentik. A táblázatban összehasonlitásképpen feltüntettük az általunk Vavilov-módszerrel kapott kvantumhatásfokértékeket. Látható, hogy legtöbb esetben jó egyezés mutatkozik az általunk mért értékek és az irodalmi adatok átlaga között. A Vavilov-módszerrel történő kvantumhatásfok-mérésnél ügyeltünk arra, hogy a 2.2.1-ben leirt feltételeket minden esetben kielégitsük. A koncentrációkat és a rétegvastagságot ugy választottuk meg, hogy $\alpha+\beta$ minden esetben kisebb legyen, mint 0,25. Mivel ezen feltétel betartásához mikroküvettákat kellett használni, minden egyes betöltés után a moláris dekadikus extinkciós koefficiens ismeretében meghatároztuk a rétegvastagságot ugy, hogy az abszorpciós maximum környezetében 3 hullámhosszértéknél mértük az extinkciót. Mivel a magnézium-oxid reflexióképessége időben változhat, főleg a rárakodó szennyeződés és a levegő páratartalmának abszorpciója következtében, ezért minden mérés előtt friss preparátumot készitettünk. Érdekes megfigyelni, hogy az egyes festékek kvantumhatásfok-értékei hogyan változnak az oldószer megváltoztatásával. A rodamin 6G esetében az oldószer etanolról metanolra való változtatása nem okoz nagy eltérést, mig vizben való oldáskor a hatásfok lényegesen lecsökken az etanolban oldott festék hatásfokához képest. A ro-

damin B esetén jelentősebb az oldószer hatása, itt már az etanol metanolra való változtatása is nagy eltérést eredményez, annak ellenére, hogy a fluoreszcenciaspektrum alakja nem változik meg.

A Vavilov-módszerrel kapott kvantumhatásfok-értékek valódiságát nemcsak az irodalmi adatokkal történő összehasonlitással ellenőriztük, hanem megvizsgáltuk, mennyire egyezik meg a Weber-Teale-féle relativ mérőmódszerrel meghatározott kvantumhatásfok-értékekkel. A Weber-Teale módszernél /mint azt 2.2.2-ben már leirtuk/ az 1 n kénsavban oldott kinin-szulfátot használtuk fluoreszcencia standardként. A módszert először etanolban oldott rodamin 6G-re és 0,1 n NaOH-ban oldott fluoreszceinre próbáltuk ki. A 3.9. ábrán ezen anyagok, illetve a kinin-szulfát relativ



3.9. ábra

fluoreszcenciaintenzitás értékei láthatók a $2 \cdot 10^{-6}$ M koncentrációju kinin-szulfáthoz viszonyitva, a koncentráció függvényében. A gerjesztő hullámhossz minden esetben 366 nm, a rétegvastagság 1 cm volt. A megfigyelés hullámhossza a kinin-szulfátnál 450 nm, a rodamin 6G-nél 560 nm, a fluoreszceinnél 520 nm volt. Az ábráról látható, hogy az intenzitásgörbék csak a 2.2.2-ben előirt feltételek teljesülése /jelen esetben $C<2 \cdot 10^{-6}$ M/ esetén tekinthetők lineárisnak, ennél nagyobb koncentrációk tartományában az intenzitásértékek kisebbek, mint azt a lineáris függésből várnánk. Mivel ezek a vizsgálatok igazolták az elméletileg meghatározott feltételek betartásának szükségességét, igy a későbbiekben csak egy olyan koncentrációnál vizsgáltuk meg a relativ fluoreszcencia intenzitásokat, amellyel 365 nm-es gerjesztő hullámhossz, 1 cm-es rétegvastagság és a fluoreszcenciaspektrum maximumhelyéhez közeli megfigyelő hullámhossz esetén az előirt feltételek teljesülnek. A 3.1. táblázatban tüntettük fel a Vavilov és a Weber-Teale módszerrel mért η_V, ill. η_{WT} kvantumhatásfokértékeket. A táblázatban jól látható, hogy azon rendszerek esetén, ahol kétféle módon is meghatároztuk η értékeit, az egyezés a mérési hibahatáron belül van, tehát mindkét módszer egyaránt alkalmas a kvantumhatásfok abszolut értékeinek meghatározására. A **-gal jelzett kinin-szulfát 0,546-os kvantumhatásfokértéke az általánosan elfogadott irodalmi érték [18]. A 3.1. táblázat tartalmazza a vizsgált rendszerek csillapodási idejét. Ezeket Szücs [60] dolgozatából, illetve a * jelüt J. M. Harris [81], a **-t Szalma [77] munkájából vettük.

3.2. A természetes csillapodási idő meghatározásához szükséges paraméterek vizsgálata

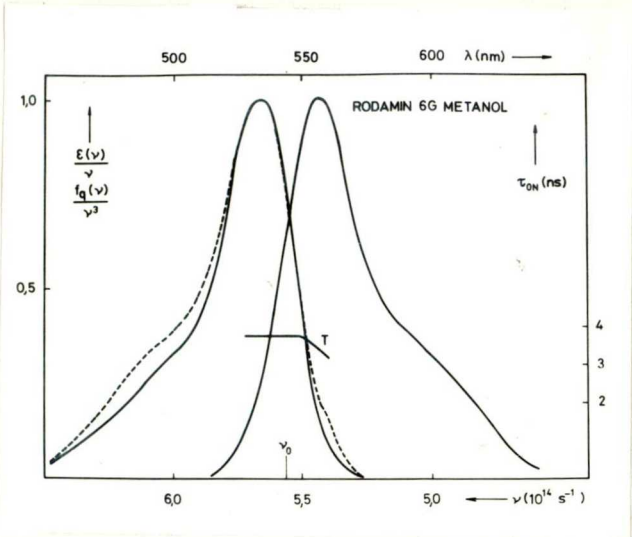
A vizsgált rendszerek spektrális jellemzőinek meghatározása után megvizsgáltuk, teljesülnek-e a 3.1. - 3.6. egyenletek levezetésénél tett feltételek, illetve meghatároztuk a Sztyepanov összefüggés segitségével a gerjesztett állapotban lévő molekulák lokális hőmérsékletét, illetve a tükörszimmetria-frekvenciákat.

a, Mindegyik összefüggés feltételezi az un. Blohincev-féle tükörszimmetriatörvény érvényességét, illetve a 3.2., 3.3. és 3.4. egyenletek alkalmazhatóságához szükség volt a tükörszimmetria-frekvenciák meghatározására. Ezeket az 1.3-ban leirtak szerint, háromféleképpen határoztuk meg. A 3.3. táblázat a tütükörszimmetria-értékeket mutatja. A táblázatban ν_{oa} az abszorpciós spektrumból, 1.46. egyenlettel meghatározható függvény szélsőértékhelyét, ν_{of} a fluoreszcencia spektrumból, az 1.47. egyenlet szerint meghatározható függvény szélsőértékhelyét jelenti, ν_{OS} pedig a maximumban 1-re normált $\varepsilon(\nu)/\nu$ és $f_q(\nu)/\nu^3$ függvények ν szerinti ábrázolásánál a két függvény metszéspontjához tartozó abszcissza érték. $\bar{\nu}_o$ a háromféleképpen meghatározott ν_o átlaga. A kinin-szulfát esetén a spektrumok kis átfedése miatt ν_{oa} és ν_{of} nagyon pontatlanul határozhatók meg, ezért ezeket nem közöljük. A tükörszimmetriatörvény Ketskeméty [15] által módositott formája szerint az $\varepsilon(\nu)/\nu$ és $f_q(\nu)/\nu^3$ függvények csak abban a frekvenciatartományban tengelyesen szimmetrikusok ν_o frekvenciánál a frekvenciatengelyre állitott merőlegesre, amely tartományban a kvantumhatásfok füg-

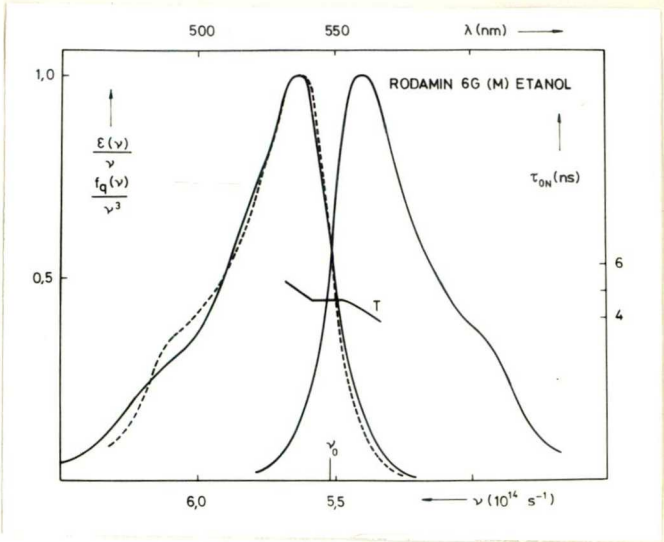
Anyag	Oldószer	ν_{oa} /$10^{-14}s^{-1}$/	ν_{os} /$10^{14}s^{-1}$/	ν_{of} /$10^{14}s^{-1}$/	ν_{o} /$10^{14}s$
Rodamin 6G /M/	etanol	5,520	5,510	5,500	5,510
Rodamin 6G /M/	metanol	5,556	5,555	5,561	5,557
Rodamin 6G /N/	etanol	5,550	5,530	5,550	5,543
Fluoreszcein	0,01 n NaOH	5,95	5,96	5,95	5,956
Fluoreszcein	0,1 n NaOH	5,950	5,97	5,950	5,957
Krezil-violet	etanol	4,850	4,865	4,860	4,860
Rodamin B	etanol	5,313	5,338	5,338	5,330
Rodamin B	metanol	5,339	5,343	5,380	5,354
Rodamin 6G /M/	viz	5,545	5,540	5,565	5,550
Rodamin B	6 % CH_3COOH etanol	5,305	5,310	5,325	5,313
Rodulin orange	etanol	5,940	5,95	5,955	5,948
Tripaflavin	etanol	6,315	6,30	6,320	6,312
9-Amino-akridinxHCl	etanol	7,030	7,040	7,035	7,035
3,6-Diamino-akridin	etanol	6,325	6,32	6,315	6,32
Proflavin-szulfát	etanol	6,330	6,325	6,330	6,328
Kinin-szulfát	1 n H_2SO_4	-	7,620	-	7,620

3.3. táblázat

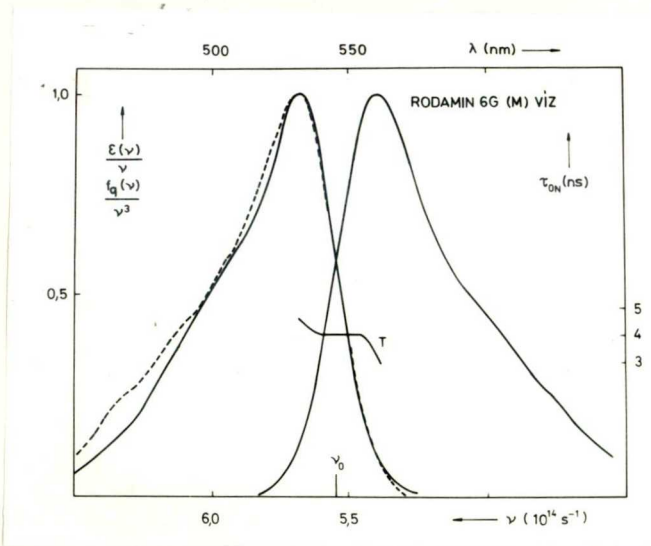
SZEGED



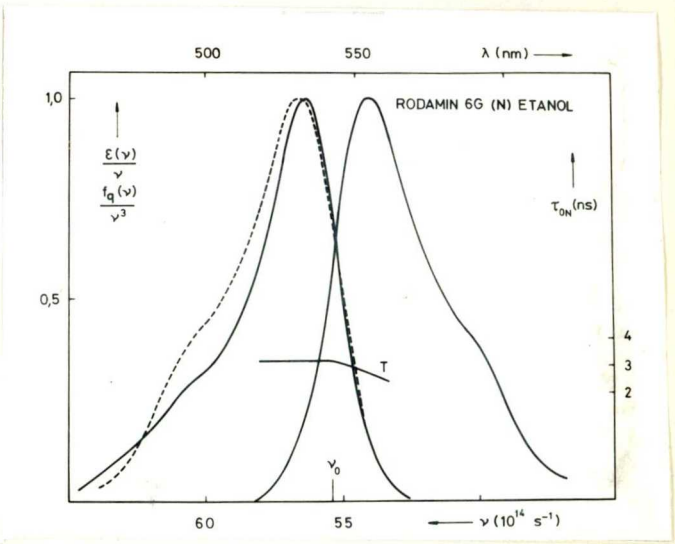
3.10.a ábra



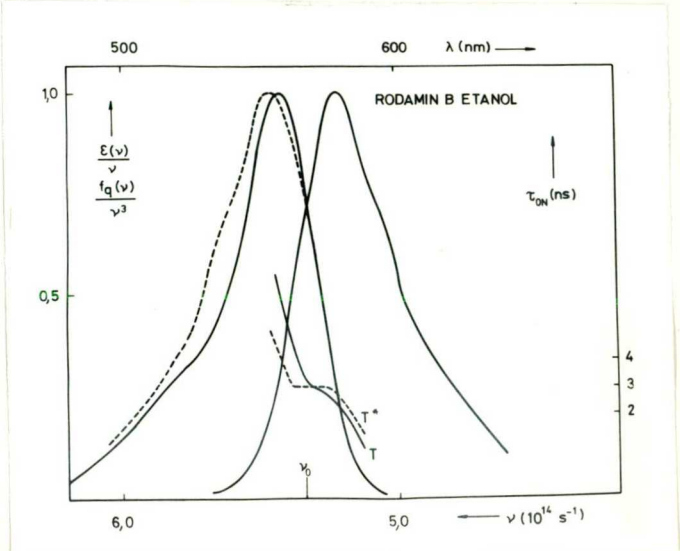
3.10.b ábra



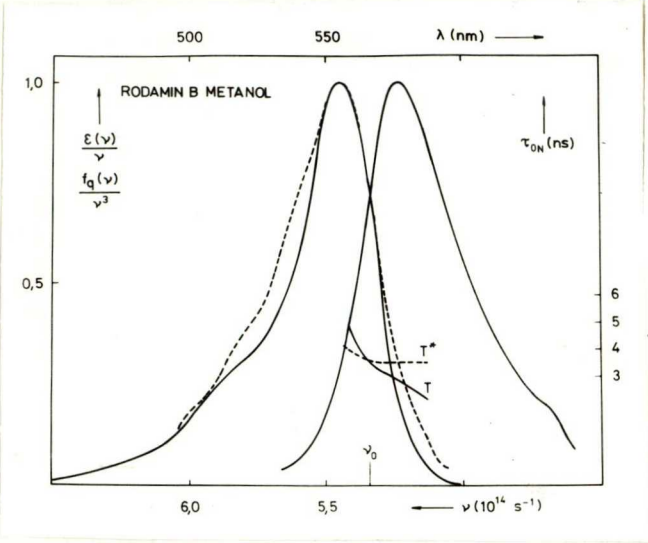
3.10.c ábra



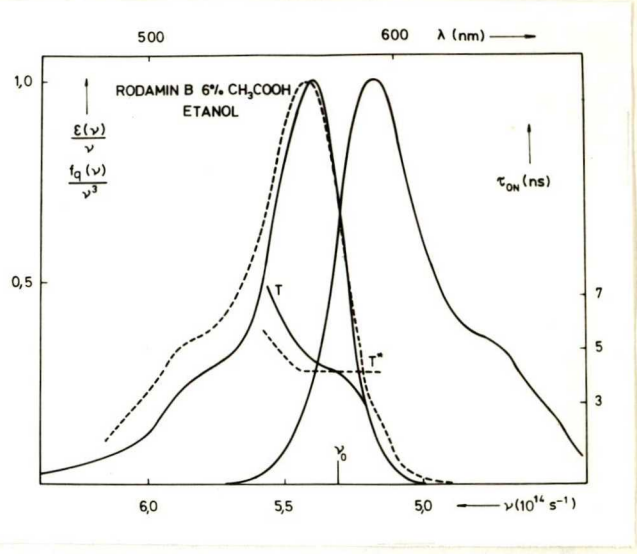
3.10.d ábra



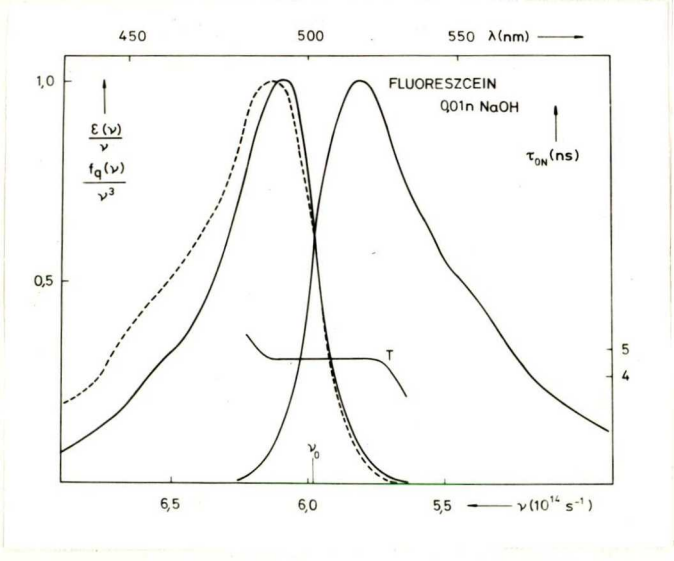
3.10.e ábra



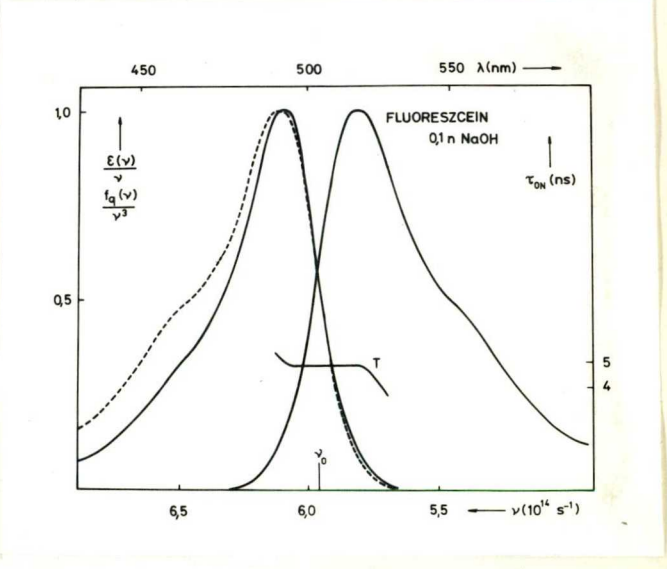
3.10.f ábra



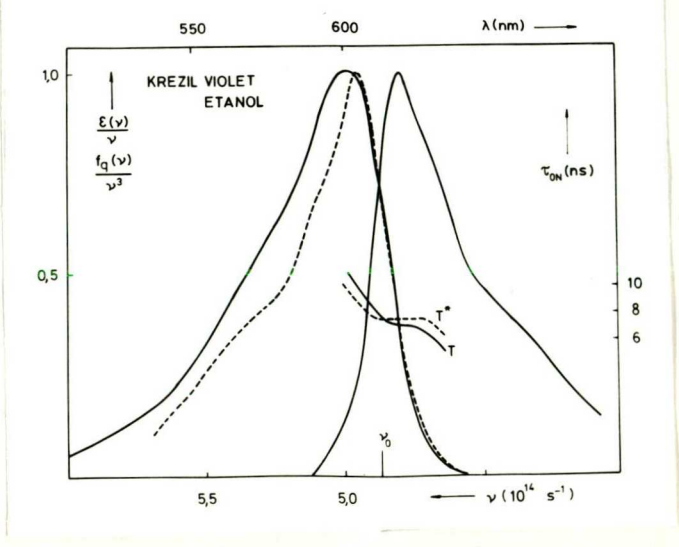
3.10.g ábra



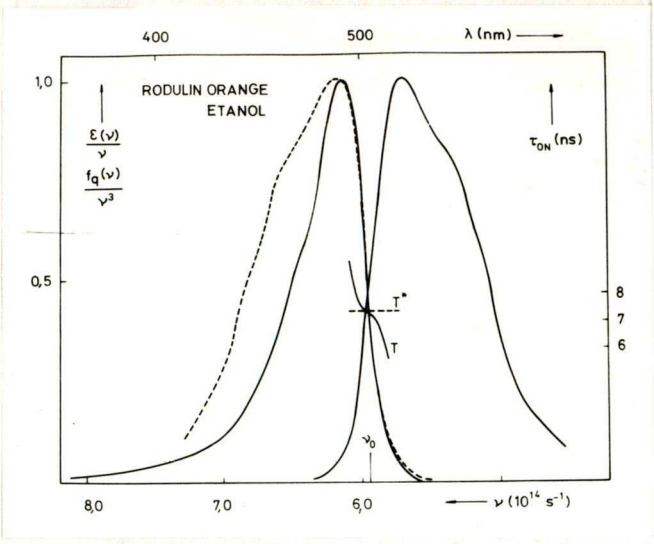
3.10.h ábra



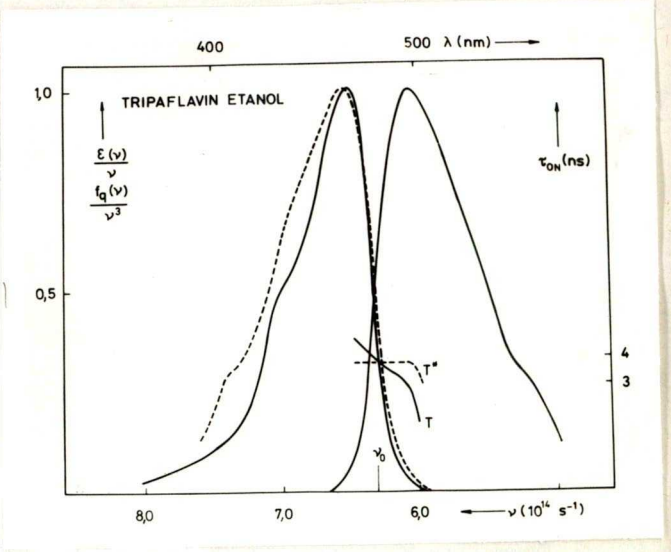
3.10.i ábra



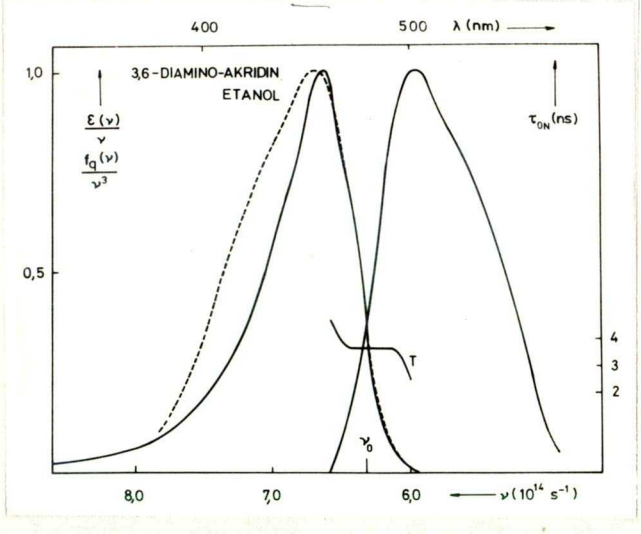
3.10.j ábra



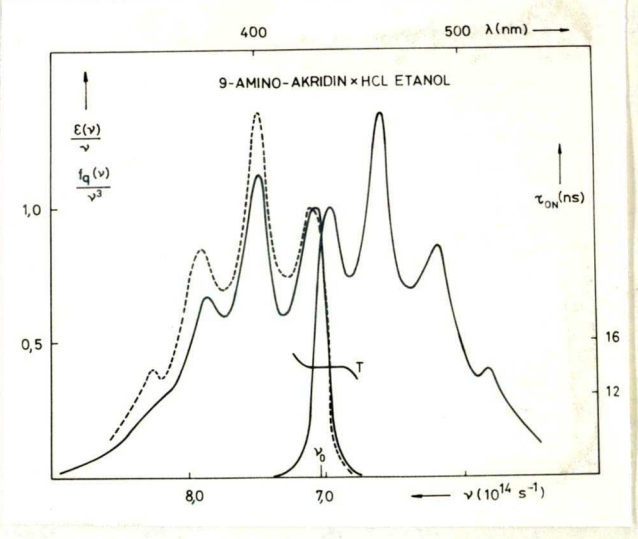
3.11.a ábra



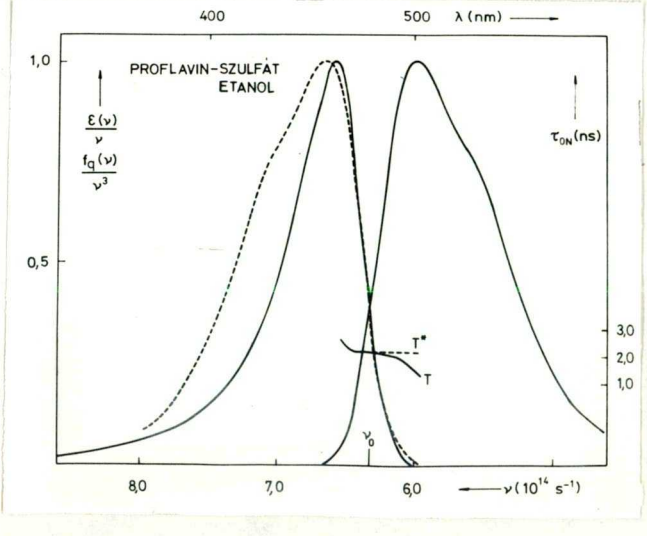
3.11.b ábra



3.11.c ábra



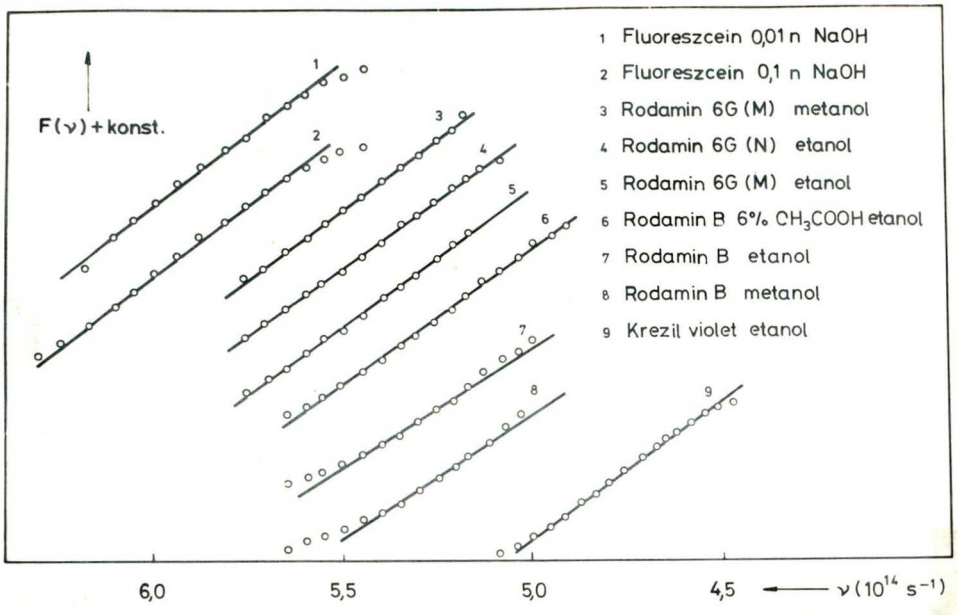
3.11.d ábra



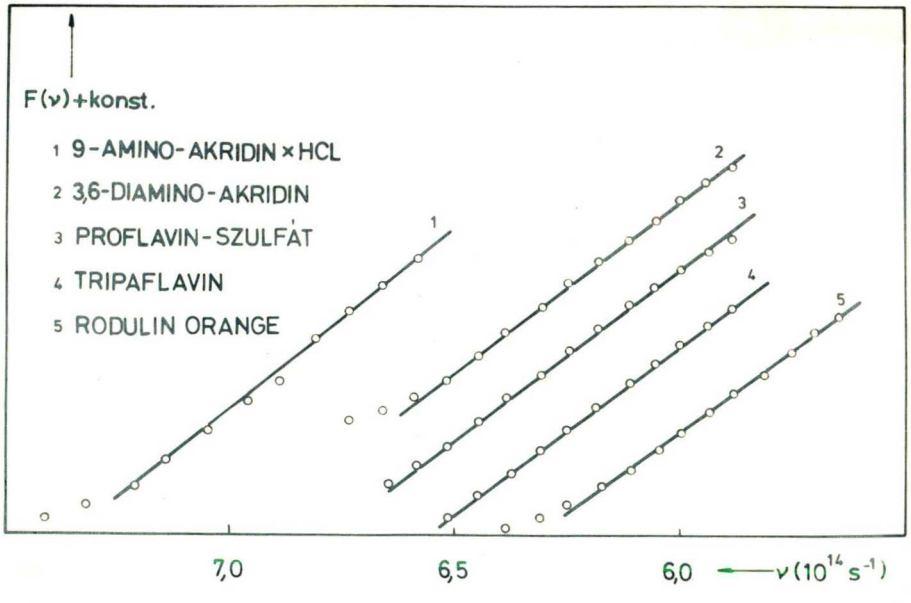
3.11.e ábra

getlen a gerjesztő fény hullámhosszától. A 3.10. és 3.11. ábrákon mutatjuk be a vizsgált rendszerekre a tükörszimmetria-törvény érvényességi tartományát. Az ábrákon szaggatott vonallal kihuzott görbe jelenti az $f_q(\nu)/\nu^3$ függvénynek az átlagtükörszimmetria-frekvencia értéknél a frekvenciatengelyre állitott merőlegesre vonatkoztatott tükörképét. Mivel a hatásfok-függvény a fluoreszcencia spektrum maximumhelyénél nagyobb frekvencia-értékekre független a frekvenciától, az ábrán látható kisérleti eredmények jó egyezésben vannak az elméletileg vártakkal. Érdekes megfigyelni, hogy egyedül a krezil violet esetében szélesebb az abszorpciós spektrum, mint az emissziós spektrum. A 9 amino-akridinxHCl esetében, amely az általunk vizsgált rendszerek közül az egyetlen, amelynek erős vibrációs strukturája is van, gerjesztett állapotban is ugyanolyan vibrációs szerkezetet mutat, mint alapállapotban, vagyis ez azt jelenti, hogy nincs jelentős magkonfigurációváltozás az alap és a gerjesztett állapotok között. Végeredményben megállapithatjuk, hogy a tükörszimmetriaszabály körülbelül egyforma mértékben, a várt hullámhossztartományban jól teljesül a vizsgált rendszerekre.

b, Vizsgálat tárgyává tettük azt is, hogy érvényes-e a Sztyepanov-féle összefüggés, illetve a Sztyepanov összefüggés logaritmálásával adódó $F(\nu)$ függvényt ábrázolva /1.48. egyenlet/, a kapott görbe lineáris lesz-e és mekkora a kapott egyenesek meredeksége. A 3.12. és a 3.13. ábrákon az $F(\nu)+konst.$ függvények láthatóak a frekvencia függvényében. Mint az ábrákról látszik, a linearitás jól teljesül azon frekvenciatartományban, ahol a hatásfokfüggvény hullámhosszfüggetlen. Az egyenesek meredekségét, ill a T^* hőmérsékleteket a legkisebb négyzetek módszerével



3.12. ábra



3.13. ábra

határoztuk meg, miután az $F(\nu)+konst.$ függvény ábrázolásával a kiválasztottuk azt a tartományt, amelyben a görbe lineárisnak tekinthető. A számitásokat EMG 666 programozható asztali számitógépen végeztük. A 3.4. táblázat tartalmazza a $\Delta T=T^*-T$ értékeket, ahol T=298 K, amely a mérések során a környezet hőmérséklete volt. A táblázatból látható, hogy a rodamin 6G esetében ΔT alig különbözik nullától, mig a legnagyobb különbség a rodamin B-re adódott. Mint a későbbiekben látni fogjuk, ennek nagy jelentősége van, amikor 3.3. összefüggés alapján a természetes csillapodási idő frekvenciafüggését vizsgáljuk.

c, A 3.4. táblázatban tüntettük fel az alkalmazott oldószerek törésmutató értékeit, és a számitások elvégzéséhez szükséges területi integrálok értékeit is. A területi integrálok meghatározása egyrészt planiméterrel, másrészt a Simpson-féle integráló formula felhasználásával, az EMG 666 programozható számológépen történt, 5 nm-enkénti függvényértékek leolvasásával.

3.3. A természetes csillapodási idő különböző módón számitott értékeinek összehasonlitása

Méréseink és számitásaink eredményét tartalmazza a 3.5. és a 3.6. táblázat. A 3.5. táblázatban a 3.1 - 3.6. egyenletek alapján meghatározott természetes csillapodási idő értékeit tüntettük fel. Jól látható, hogy τ_{OS} és τ_{OF} elvárásainknak megfelelően jó egyezésben van. Ez ugyanis abból a tényből következik, hogy ha a rendszerekre érvényes a tükörszimmetriatörvény, akkor a 3.1. és a 3.2. összefüggés egymással ekvivalens. A kisebb elté-

Anyag	Oldószer	ΔT	n^2	$\int f_q^*(\lambda)\,d\lambda$	$\int \lambda^3 \cdot f_q^*(\lambda)\,d\lambda$ 10^{14}	$\int \frac{\varepsilon(\lambda)}{\lambda}\,d\lambda$ 10^{-3}	$\int \left(\frac{2}{\lambda_o} - \frac{1}{\lambda}\right)^3 \cdot \frac{1}{\lambda}\,\varepsilon(\lambda)\,d\lambda$ 10^{-16}
Rodamin 6G /M/	etanol	4,0	1,8496	51,60	9,2923	8,1074	4,115
Rodamin 6G /M/	metanol	7,5	1,7689	50,83	9,4101	8,2778	3,970
Rodamin 6G /N/	etanol	9,5	1,8496	50,02	7,5694	8,1400	4,033
Fluoreszcein	0,1 n NaOH	5,7	1,7689	49,06	7,9023	6,741	4,252
Fluoreszcein	0,01 n NaOH	5,7	1,7689	47,31	6,9618	6,565	4,400
Krezil violet	etanol	15,1	1,8496	49,77	13,4626	8,695	3,088
Rodamin B	etanol	21,3	1,8496	56,71	10,8677	9,272	4,635
Rodamin 6G /M/	viz	4,4	1.7689	54,26	10,0666	7,815	4,159
Rodamin B	6 % CH_3COOH etanol	20,2	1,8496	50,66	10,4957	9,193	4,449
Rodulin orange	etanol	23,3	1,8496	62,30	9,7444	3,643	2,3818
Tripaflavin	etanol	22,4	1,8496	58,49	7,1504	4,8448	4,0915
9-Amino-akridinxHCl	etanol	2,0	1,8496	54,09	5,4510	1,3494	1,3967
3,6-Diamino-akridin	etanol	4,0	1,8496	69,11	9,6598	5,9218	4,3890
Proflavin-szulfát	etanol	13,5	1,8496	67,89	9,5049	9,9143	7,441
Rodamin B	metanol	38,1	1,7689	54,12	10,1660	8,380	4,452
Kinin-szulfát	1 n H_2SO_4	-	1,7689	104,51	11,5465	2,206	1,944

3.4. táblázat

Anyag	Oldószer	τ_{OM} /ns/	τ_{OS} /ns/	τ_{OF} /ns/	τ_{ON} /ns/	τ_{OB} /ns/	τ_{OL} /ns/
Rodamin 6 G /M/	etanol	3,88	4,17	4,17	4,75	3,941	3,52
Rodamin 6 G /M/	metanol	4,17	4,39	4,92	3,74	3,59	3,41
Rodamin 6 G /N/	etanol	3,09	3,49	3,97	3,18	3,204	3,29
Rodamin 6 G /M/	viz	5,06	4,88	4,72	5,04	4,97	4,19
Fluoreszcein	0,1 n NaOH	4,32	4,69	4,44	4,82	4,18	3,20
Fluoreszcein	0,01 n NaOH	4,32	4,40	4,60	4,63	4,21	3,28
Rodamin B	etanol	3,35	3,88	4,05	3,01	3,15	3,14
Rodamin B	metanol	3,33	4,40	4,51	3,62	3,76	3,28
Rodamin B	6 % CH_3COOH, etanol	4,67	4,04	4,22	4,32	4,10	3,49
Kresil violet	etanol	5,46	5,84	6,06	7,45	7,763	7,68
Rodulin orange	etanol	9,95	8,06	8,11	7,43	7,54	9,38
Tripaflavin	etanol	8,00	4,737	4,721	3,79	3,88	4,52
9-Aminoakridin	HCl, etanol	23,37	14,02	13,83	14,04	13,36	12,30
3,6-Diaminoakridin	etanol	10,94	4,431	4,401	3,66	3,63	3,69
Proflavin-szulfát	etanol	6,85	2,651	2,596	2,16	2,18	2,16
Kinin-szulfát	1 n H_2SO_4	36,11	9,83	10,10	-	-	8,53

3.5. táblázat

Anyag	Oldószer	$\alpha_S = \frac{\tau_{OM}}{\tau_{OS}}$	α_F	α_L	α_N	α_B	ν_a /$10^{14}s^{-1}$/	ν_e /$10^{14}s^{-1}$/	$\Delta\nu$ /$10^{14}s^{-1}$/
Rodamin 6G /M/	etanol	0,93	0,93	1,10	0,82	0,98	5,789	5,281	0,254
Rodamin 6G /M/	metanol	0,95	0,85	1,22	1,11	1,16	5,808	5,312	0,248
Rodamin 6G /N/	etanol	0,88	0,82	0,94	0,97	0,96	5,815	5,285	0,265
Rodamin 6G /M/	viz	1,04	1,07	1,21	1,00	1,01	5,818	5,259	0,279
Fluoreszcein	0,1 n NaOH	0,92	0,94	1,35	0,90	1,03	6,527	5,773	0,377
Fluoreszcein	0,01 n NaOH	0,98	0,94	1,32	0,93	1,03	6,530	5,770	0,380
Rodamin B	etanol	0,86	0,83	1,07	1,11	1,06	5,575	5,109	0,233
Rodamin B	metanol	0,76	0,74	1,02	0,92	0,89	5,593	5,085	0,254
Rodamin B	6 % CH_3COOH etanol	1,15	1,11	1,34	1,08	1,14	5,559	5,079	0,240
Krezil violet	etanol	0,94	0,90	0,71	0,73	0,70	5,121	4,599	0,261
Rodulin orange	etanol	1,23	1,23	1,06	1,34	1,32	6,390	5,590	0,400
Tripaflavin	etanol	1,69	1,69	1,77	2,11	2,06	6,763	5,887	0,432
9-Amino-akridinxHCl	etanol	1,67	1,69	1,90	1,66	1,75	7,500	6,620	0,440
3,6-Diamino-akridin	etanol	2,47	2,49	2,96	2,98	3,01	6,852	5,84	0,506
Proflavin-szulfát	etanol	2,58	2,65	3,17	3,19	3,14	6,854	5,838	0,508
Kinin-szulfát	1 n H_2SO_4	3,67	3,58	4,23	-	-	9,201	6,366	1,418

3.6. táblázat

rések abból adódhatnak, hogy a tükörszimmetria-frekvencia értékét nagyobb hibával tudjuk meghatározni, mint a 3.1. egyenletben szereplő emissziós integrálok értékét. τ_{ON} meghatározásánál a következő módon jártunk el. Először meghatároztuk a ν_o tükörszimmetria-frekvenciához tartozó $\varepsilon(\nu_o)$, ill. $f_q(\nu_o)$ értékeket, /ahol $\int_o^\infty f_q(\nu)\,d\nu=1$/ és igy kiszámitottuk $\tau_{ON}(\nu_o)$ értékét. Ezután meghatároztuk a $\tau_{ON}(\nu,T)$ függvényeket, ahol T=298 K, majd a $\tau_{ON}(\nu,T^*)$ függvényeket. Ezek a függvények láthatók a 3.10. és a 3.11. ábrákon. Számitásaink megkezdése előtt azt vártuk, hogy mivel a $\tau_{ON}(\nu)$ függvényeket csak a spektrumok átfedési tartományában tudjuk meghatározni, ahol a tükörszimmetria jól teljesül, és a hatásfokfüggvény az emissziós maximum helyéig független a frekvenciáktól, igy $\tau_{ON}(\nu)$ is frekvenciafüggetlennek adódik. De, mint az ábrákról jól látható, azon rendszerek esetében, ahol ΔT jelentősen különbözik zérustól, a $\tau_{ON}(\nu,T)$ függvény képe nem a frekvenciatengellyel párhuzamos egyenes, hanem a rövidebb frekvenciák felé erősen csökkenő függvény. A $\tau_{ON}(\nu,T^*)$ függvény viszont kielégiti várakozásainkat, és a várt frekvenciatartományban frekvenciafüggetlennek mutatkozik, az eltérés $\pm$ 5 %. Ez viszont azt jelenti, hogy a T^* hőmérsékletnek van reális fizikai jelentése, nagy valószinüséggel megegyezik a gerjesztett állapotban lévő molekula lokális hőmérsékletével. A $\tau_{ON}(\nu,T)$ függvények rövidebb frekvenciák felé történő emelkedése a tükörszimmetria megsértéséből, a hosszabb frekvenciák felé bekövetkező csökkenése a hatásfokfüggvény csökkenéséből adódik. A 3.5. táblázatban szereplő τ_{ON} értékek a $\tau_{ON}(\nu,T^*)$ függvények lineáris szakaszainak átlag függvényértékei.

A ν_o frekvenciaértéknél $\tau_{ON}(\nu_o) = \tau_{OB}(\nu_o)$. τ_{OB} meghatározása az átfedési frekvenciatartományban ugy történt, hogy a mért abszorpcióértékek frekvenciaértékeihez meghatároztuk a $\nu' = 2\nu_o - \nu$ frekvenciaértékeket. Az ezekhez tartozó $f_q(\nu')$ mennyiségeket lineáris interpolációval kaptuk meg, a két legközelebbi mért spektrumértékből. Az igy meghatározott τ_{OB}-k átlagát adtuk meg a táblázatban, az átlagtól való eltérés $\pm$ 10 %. A kinin-szulfátra a spektrumok kis átfedése miatt τ_{OB} és τ_{ON} értékei nem határozhatók meg.

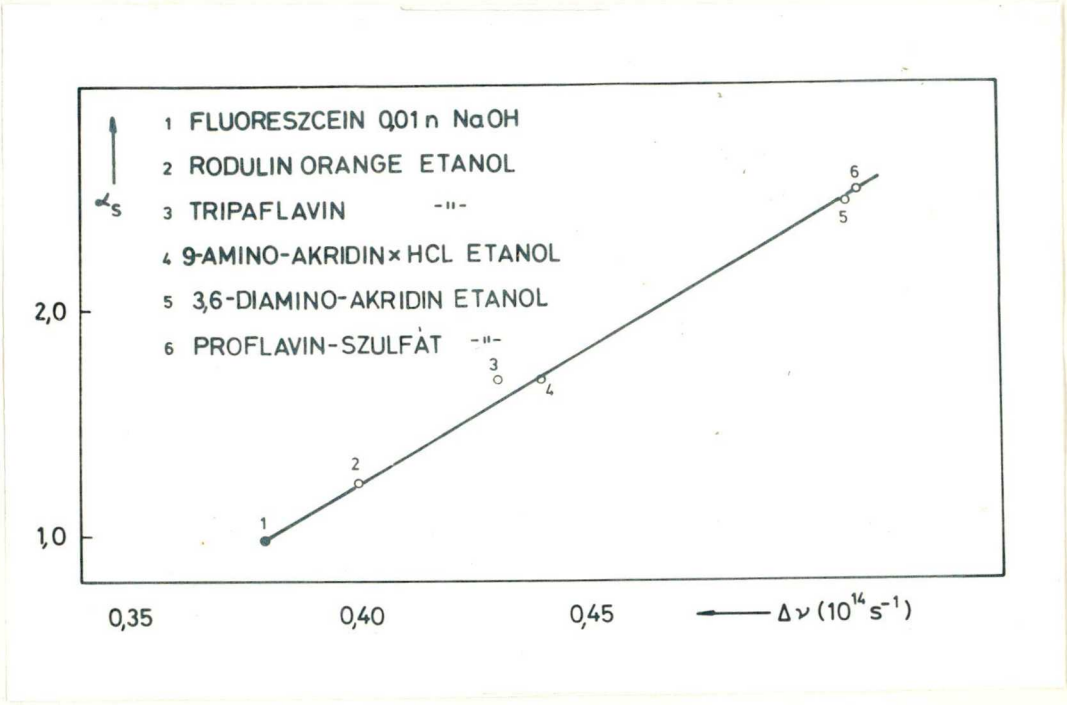
A 3.6. táblázat az $\alpha_s = \frac{\tau_{OM}}{\tau_{OS}}$, $\alpha_f = \frac{\tau_{OM}}{\tau_{OF}}$ stb. hányadosokat tartalmazza. Látható, hogy a xanténfestékek esetén α értékei egyhez közeli számok. A legnagyobb eltérés az α_L mennyiségeknél van, és ez jól egyezik az irodalmi adatokkal, ugyanis a 3.5. összefüggés szigoru értelemben csak rezonancia fluoreszcencia esetén érvényes. Azt mondhatjuk, hogy a xanténfestékek természetes csillapodási idő értékeinek meghatározására egyaránt alkalmas 3.1., 3.2., 3.3., 3.4. és 3.6. összefüggés is. Gyakorlati alkalmazásra elsősorban a Strickler-Berg-féle egyenlet ajánlható, mivel ez követel a legkevesebb részletszámitást és igy itt követhetjük el a legkisebb hibát. Igy alkalmas a lumineszcencia csillapodási idejére, vagy kvantumhatásfokértékeire kapott eredmények valódiságának eldöntésére. Az eredményekből látszik, hogy a rodamin 6G-re mért kvantumhatásfokértékek reálisak, annak ellenére, hogy a 3.2. táblázatban közölt irodalmi adatok az etanolban és metanolban oldott rodamin 6G-re kisebbek az általunk mérteknél. Az etanolban és metanolban oldott rodamin B kvantumhatásfokértékei valószinüleg néhány százalékkal alacsonyabbak az általunk közölt értékeknél /a csillapodási idő értékeit reálisnak feltételezve/, de mivel

a kvantumhatásfokok 5 %-os hibahatáron belül tekinthetők helyesnek, τ_{OM} és τ_{OS} között az egyezés jónak mondható.

Hasonló mondható el a krezil violetről is, ahol τ_{OS} és τ_{OF} értékei jól megfelelnek τ_{OM} értékeinek. Látható viszont, hogy α_N és α_B-k jóval kisebbek egynél, és jelentősen különböznek α_S és α_F -től. Az eltérés okának kideritése további vizsgálatokat igényel.

A kinin-szulfát esetén látható, hogy α_S, α_F és α_L egynél jóval nagyobb számok. Ez nem meglepő, hisz mint a 3.8. ábránál már láttuk, ezen anyag esetén nem válik szét két abszorpciós sáv, igy nem tudjuk meghatározni azt a hullámhossztartományt, amelyre az integrálást el kell végezni.

Érdekes jelenség figyelhető meg az akridinszármazékok esetében. Bár mindazon feltételek teljesülnek, amelyeket a xanténfestékeknél megköveteltünk, mégis jelentősen eltérnek α értékei 1-től. Az eltérések okainak tisztázására meghatároztuk az abszorpciós és emissziós spektrumok ν_a, ill. ν_e átlagfrekvenciáit, és ebből pedig a $\Delta\nu$ stokesi eltolódás mértékét. Mint a 3.6. táblázatból látható, mig a xanténfestékeknél és a krezil violetnél $\Delta\nu$ 0,2 és 0,4 $(10^{-14}\ s^{-1})$ közé esik, addig az akridinszármazékoknál $\Delta\nu$ egynél nagyobb. Ábrázolva az akridinszármazékokra α_S értékeit $\Delta\nu$ függvényében /3.14. ábra/, azt kapjuk, hogy α_S lineárisan függ $\Delta\nu$-től. A proflavin-szulfátra az η=0,79-es értéket fogadtuk el reálisnak. Az ábrán feltüntettük a fluoreszcein α_S értékeit is. Ez az eredmény jó egyezésben van az 1.1-ben leirt, Thomson [8] által retinol poliénekre tapasztaltakkal. További vizsgálatokat igényel annak eldöntése, hogy érvényes-e ez az összefüggés más festékcsoportokra /pl. a kumarinokra/ is.



3.14. ábra

Végeredményképpen tehát megállapithatjuk, hogy az abszorpciós és emissziós spektrumokból különböző formulák alapján számitható τ_0 értékek nem minden esetben adnak reális eredményt.

τ_0 valóságos értékének meghatározásához elkerülhetetlen a valódi kvantumhatásfok és csillapodási idő értékeinek ismerete. Azon anyagok esetében, amelyeknél az abszorpciós és emissziós spektrumok közötti stokesi eltolódás kicsi ($\Delta\nu < 0{,}4 \cdot 10^{14}$ s^{-1}), fő abszorpciós sávja jól elkülönithető, moláris dekadikus extinkciós koefficiense megfelelően nagy, és teljesül a tükörszimmetria-reláció, alkalmazható a mérések ellenőrzésére a Strickler-Berg formula. A Nyeporent-Ketskeméty-féle összefüggés alkalmazása olyan anyagoknál javasolható, ahol mindezen felté-

teleken kivül megfelelően nagy az abszorpciós és emissziós spektrumok közötti átfedés. Ezen összefüggés alkalmas annak vizsgálatára is, hogy az $F(\nu)$ függvényből számitható T^* hőmérsékletértékek reálisak-e. A Blohincev-féle összefüggésből helyes adatokat nyerhetünk, de meglehetősen nagy hibával. A Lewis-Kasha-féle formula alkalmazása az általunk vizsgált rendszerekre nem ajánlható.

Összefoglalás

A dolgozatban a lumineszkáló festékoldatok fluoreszcencia jellemzői közötti kapcsolatokat tárgyaltuk. Összeállitásánál célul tüztük ki, hogy kritikusan megvizsgáljuk a belső molekuláris paraméterek meghatározására vonatkozó elméleti és kisérleti eljárásokat, és meghatározzuk néhány anyag jellemző paramétereit. A dolgozat ennek megfelelően három fő részből áll:

1, Irodalmi áttekintést adtunk azon elméletekről, amelyek alapján az abszorpciós és emissziós spektrum, a kvantumhatásfok, ill. a csillapodási idő ismeretében belső molekuláris paraméterek meghatározhatók.

2, Leirtuk az abszorpciós és emissziós spektrumok méréséhez használt kisérleti berendezéseket, részletesen tárgyaltuk a kvantumhatásfok-mérés optikai és kalorimetriás mérőmódszerét, továbbá két optikai hatásfokmérőmódszer, a Vavilov-féle régebben, és a Weber-Teale-féle eljárás általunk történt, intézetbeli megvalósitásával foglalkoztunk. Részletes vizsgálat alá vettük azokat a feltételeket, amelyek betartása szükséges a kidolgozott kiértékelő eljárások alkalmazhatóságához. Vizsgáltuk a szekunder lumineszcencia hatását is. Közöltük a vizsgált rendszereket és kiválasztásuk szempontjait.

3, Részletes vizsgálat alá vettük kisérleti eredményeinket, és a következőket állapitottuk meg:

a, A vizsgált 16 rendszer $S_o \rightarrow S_1$ abszorpciós sávja / a kinin-szulfátot kivéve/ jól elválasztható a többi abszorpciós sávtól, moláris dekadikus extinkciós koefficienseik értékei kielégitik az $\varepsilon_{max} > 8 \cdot 10^3$ /M·cm/$^{-1}$ feltételt.

b, Emissziós spektrumaik stokesi gerjesztés mellett függet-

lenek a gerjesztő fény hullámhosszától.

c, A vizsgált rendszerek lumineszcencia kvantumhatásfoka független a gerjesztő fény hullámhosszától az emissziós spektrum maximumának megfelelő hullámhosszértékig.

d, A Vavilov módszerrel mért abszolut kvantumhatásfok-értékek jó egyezésben vannak az irodalmi értékek átlagaival. A Weber-Teale módszerrel mért hatásfokértékek pedig jól egyeznek a Vavilov módszerrel kapott eredményekkel, igy kétféle, abszolut és relativ kvantumhatásfok-mérő módszer is rendelkezésre áll a további vizsgálatok céljára.

e, A tükörszimmetria-reláció jól teljesül a várt hullámhossztartományon, a háromféleképpen meghatározott tükörszimmetria-frekvenciák jól egyeznek egymással.

f, A Sztyepanov relációból meghatározott T^* hőmérsékletértékek általában magasabbnak adódtak a környezet T hőmérsékleténél. A természetes csillapodási idő Nyeporent-Ketskeméty-féle összefüggés alapján való számitásával, a frekvenciafüggést vizsgálva az adódott, hogy a T^* hőmérsékletértékkel való számoláskor kapjuk azt a várt összefüggést, amely szerint a $\tau_{ON}(\nu, T^*)$ értéke független a frekvenciától. Ez pedig a T^* reális fizikai jelentését erősiti meg.

g, Hatféle módon határoztuk meg a természetes csillapodási idő értékeket és részletesen megvizsgáltuk az összefüggések érvényességének feltételeit.

Végeredményképpen megállapitható, hogy a Lewis és Kasha által megadott összefüggés az általunk vizsgált rendszerekre nem alkalmazható. A Blohincev-féle összefüggés alapján meghatározott értékek nagy szórást mutatnak, a Nyeporent-Ketskeméty-féle ösz-

szefüggés jól alkalmazható a csillapodási idő hullámhosszfüggésének vizsgálatára. A Förster és Strickler-Berg összefüggések közel azonos eredményt adnak, ez a tükörszimmetria érvényességéből következik. Általában a vizsgált rendszerekre τ_{OS}, τ_{OF}, τ_{ON} és τ_{OB} értékei között nincs jelentős eltérés. A xantén és oxazin festékeknél ezek az értékek jól megegyeznek a mért kvantumhatásfok és csillapodási idő adatokból meghatározott értékekkel. Az akridinszármazékoknál viszont a stokesi eltolódás növekedésével lineárisan nő az $\alpha_S = \frac{\tau_{OM}}{\tau_{OS}}$ értéke.

Végeredményben tehát azt mondhatjuk, hogy megbizhatóan csak a kvantumhatásfok és csillapodási idő ismeretében adható meg a természetes csillapodási idő, de a Strickler-Berg egyenlet levezetésénél tett feltételek betartása mellett /pl. xantén festékek/ ez az összefüggés is javasolható egyrészt belső molekuláris paraméterek meghatározására, másrészt a csillapodási idő értékének ismeretében a mért kvantumhatásfok-értékek helyességének ellenőrzésére.

Irodalomjegyzék

[1] Strickler, S. J., R. A. Berg: J. Chem. Phys., 37, 814 /1962/.

[2] Birks, J. B., D. J. Dyson: Proc. Roy. Soc., A275, 135 /1963/.

[3] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vanderhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951.

[4] Lewis, G. N., M. Kasha: J. Chem. Soc., 67, 994 /1945/.

[5] Ware, W. R., B. A. Baldwin: J. Chem. Phys., 40, 1703 /1964/.

[6] Seybold, P. G., M. Gouterman, J. Callis: Photochem. Photobiol., 9, 229 /1969/.

[7] Birks, J. B., D. J. S. Birch: Chem. Phys. Lett., 31, 608 /1975/.

[8] Thomson, A. J.: J. Chem. Phys., 51, 4106 /1969/.

[9] Dalle, J. P., B. Rosenberg: Photochem. Photobiol., 12, 151 /1970/.

[10] Hotchandani, S., P. Paquin, R. M. Leblanc: J. Luminescence., 20, 59 /1979/.

[11] Blohincev, B. I.: J. Physics U.S.S.R., 1, 127 /1939/.

[12] Horvai, R.: Kandidátusi értekezés, Szeged, 1967.

[13] Birks, J. B.: J. Res. Natl. Bur. Stand. A., 80A, 389 /1976/.

[14] Lumineszcencia Nyári Iskola. A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései, Szeged, 1978.

[15] Ketskeméty, I.: Doktori disszertáció, Szeged, 1963.

[16] Gáti, L.: Kandidátusi értekezés, Szeged, 1968.

[17] Birks, J. B.: Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Interscience, London and New-York, 1970.

[18] Melhuish, W. H.: J. Res. Natl. Bur. Stand. A., 76A, 547 /1972/.

[19] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma: Acta Phys. et Chem., Szeged, 7, /1961/.

[20] Grum, F., G. W. Luckey: Appl. Opt., 7, 2289 /1968/.

[21] Budó, Á., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung., 8, 181 /1957/.

[22] Shinitzky, M.: J. Chem. Phys., 56, 5979 /1972/.

[23] Cehelnik, E. D., K. D. Mielenz, R. A. Velapodi: J. Res. Natl. Bur. Stand. A., 79A, 1 /1974/.

[24] Weber, G., F. W. J. Teale: Trans. Faraday Soc., 54, 640 /1958/.

[25] Demas, J. N., G. A. Crosby: J. Phys. Chem., 75, 996 /1971/.

[26] Dawson, W. R., M. W. Widsor: J. Phys. Chem., 72, 3251 /1968/.

[27] Melhuish, W. H.: J. Phys. Chem., 65, 229 /1961/.

[28] Yguerabide, J.: Rev. Sci. Inst., 39, 1048 /1968/.

[29] Cehelnik, E. D., M. D. Mielenz: Appl. Opt., 15, 2259 /1976/.

[30] Taylor, D. G., J. N. Demas: Anal. Chem., 51, 712 /1979/.

[31] Taylor, D. G., J. N. Demas: Anal. Chem., 51, 717 /1979/.

[32] Scely, G. R.: J. Phys.,Chem., 73, 125 /1969/.

[33] Fletcher, A. N.: Photochem. Photobiol., 9, 439 /1969/.

[34] Drexhage, K. H.: J. Res. Natl. Bur. Stand. A., 80A, 421 /1976/

[35] Brannon, J., D. Magde: J. Phys. Chem., 82, 705 /1978/.

[36] Gill, J. E.: Photochem. Photobiol., 9, 313 /1969/.

[37] Gelernt, B., A. Findeisen, A. Stein, J. A. Poole: Photochem. Photobiol., 13, 939 /1973/.

[38] Adams, M. J., J. G. Highfield, G. F. Kirkbright: Anal. Chem., 49, 1850 /1977/.

[39] Melhuish, W. H.: J. Opt. Soc. Amer., 54, 183 /1964/.

[40] Budó, Á., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung., 7, 207 /1957/.

[41] Budó, Á., I. Ketskeméty: Acta Phys. Pol., 27, 385 /1964/.

[42] Boriszevics, N. A.: Acta Phys. et Chem., Szeged, 10, 9 /1964/.

[43] Gurinovics, G. P.: Zsurn. Prikl. Szpektr., 4, 176 /1966/.

[44] Kozma, L.: Kandidátusi értekezés, Szeged, 1968.

[45] Aljencev, M. A.: Zh. Eksp. Teor. Fiz., 21, 133 /1951/.

[46] Chastel, R. and Tachoire, H.: Rev. Gen. Elec., 77, 871 /1968/.

[47] Callis, J. B., M. Gouterman, J. D. S. Danielson: Rev. Sci. Instr., 40, 1599 /1969/.

[48] Lahmann, W., H. J. Ludewig: Chem. Phys. Lett., 45, 177 /1977/.

[49] Rosencwaig, A., A. Gersho: J. Appl. Phys., 47, 64 /1976/.

[50] Kanstad, S. O., P. E. Nordal: Opt. Com., 26, 367 /1978/.

[51] Adams, M. J., B. C. Beadle, G. F. Kirkbright: Analyst., 102, 569 /1977/.

[52] Tam, A. C., C. K. N. Patel, R. J. Kerl: Opt. Lett., 4, 81 /1979/.

[53] McClelland, J. F., R. N. Kniseley: Appl. Phys. Lett., 28, 467 /1976/.

[54] Rosencwaig, A,: Science., 181, 657 /1973/.

[55] Sawada, T., S. Oda, H. Shinvin, H. Kamada: Anal. Chem., 51, 689 /1979/.

[56] Oda, S., T. Sawada, M. Nomura, H. Kamada: Anal. Chem., 51, 686 /1979/.

[57] Rockley, M. G., K. M. Waugh: Chem. Phys. Lett., 54, 597 /1978/

[58] Szücs, K., B. Rácz, B. Német, L. Kozma, I. Sánta, M. Hilbert: Acta Phys. et Chem., 24, 437 /1978/.

[59] Varga, É.: Egyetemi doktori disszertáció, Szeged, 1978.

[60] Szücs, K.: Egyetemi doktori disszertáció, Szeged, / előkészületben/.

[61] Sztyepanov, B. I.: DAN SzSzSzR, 112, 839 /1957/.

[62] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai: Ann. Phys., /Leipzig/ 8, 342 /1961/.

[63] Aljencev, M. H., L. A. Pahomücseva: Izv. Akad. Nauk. SzSzSzR, 24, 734 /1960/.

[64] Szalay, L., J. Hevesi, L. Kozma: Magyar Fizikai Folyóirat, 13, 157 /1963/.

[65] Kozma, L., J. Hevesi: Acta Phys. Pol., A40, 277 /1971/.

[66] Hevesi, J., L. Kozma: Acta Phys. et Chem., 23, 365 /1977/.

[67] Van Metter, R. L., R. S. Knox: megjelenés alatt

[68] Nyeporent, B. Sz.: Izv. A.N. Sz.Sz.Sz.R. Szer. Fiz., 22, 1372 /1958/.

[69] Mazurenko, Yu. T.: Opt. Spektr., 33, 42 /1972/.

[70] Magde, D., J. H. Brannon, T. L. Cremers, J. Olmsted: J. Phys. Chem., 83, 696 /1979/.

[71] Hercules, D. M., H. Frankel: Science, 131, 1611 /1960/.

[72] Parker, C. A.: Photoluminescence of Solutions, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.

[73] Sadkowski, P. J., G. R. Fleming: Chem. Phys. Lett., 57, 526 /1978/.

[74] Rees, W. T.: Analyst, /London/ 85, 587 /1960/.

[75] Hammond, P. R.: J. Chem. Phys., 70, 3884 /1979/.

[76] Dombi, J.: Kandidátusi disszertáció, Szeged, 1967.

[77] Szalma, I.: Egyetemi doktori disszertáció, Szeged, 1968.

[78] Webb, J. P., W. C. McColgin, O. G. Peterson, D. L. Stockman, J. H. Eberly: J. Chem. Phys., 53, 4227 /1970/.

[79] Olmsted, J.: J. Phys. Chem., 83, 2581 /1979/.

[80] Landolt-Börstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1967.

[81] Harris, J. M., F. E. Lyttle: Rev. Sci. Instr., 48, 1469 /1977/

[82] Kortüm, G.: Kalorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

[83] Budó, Á., J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem., Szeged, 3, 3 /1957/.

[84] Vavilov, S. I.: Z. Phys., 22, 266 /1924/.

[85] Butenin, A. V., B. Kogan, N. V. Gundobics: Opt. Spektr., 47, 1022 /1979/.

József Attila Tudományegyetem Könyvtára SZEGED

A disszertáció a József Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézetében müködő Lumineszcencia és Félvezető Tanszéki Kutató Csoportban készült.

Ezen a helyen szeretném megköszönni Dr. Ketskeméty István egyetemi tanárnak, a fizikai tudományok doktorának a munkám iránt tanusitott érdeklődését és értékes tanácsait, Dr. Kozma László docensnek, a fizikai tudományok doktorának a disszertáció anyagának és szövegének megbeszélésekor nyujtott hasznos utmutatásait, valamint Dr. Farkas Éva adjunktusnak a téma felvetését, munkám során nyujtott sokoldalu tanácsait, baráti segitségét.

Ugyancsak köszönet illeti azon munkatársaimat, akik kisérleti munkám során segitséget nyujtottak, illetve gondos munkájukkal hozzájárultak a disszertáció formai kivitelezéséhez.