

B 3547

PhD értekezés tézisei

**Lumineszcencia folyamatok dinamikájának  
vizsgálata időbontott spektroszkópai módszerekkel**



Erostyák János

Pécs

1998

PhD értekezés tézisei

**Lumineszcencia folyamatok dinamikájának  
vizsgálata időbontott spektroszkópai módszerekkel**

Írta:

Eros ty á k J á n o s

Janus Pannonius Tudományegyetem

Kísérleti Fizika Tanszék

P é c s

1 9 9 8

# I. TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEK, CÉLKITŰZÉSEK

## Bevezetés

A lumineszcencia spektroszkópia az anyagvizsgálat évtizedek óta alkalmazott, bevált módszere. Alkalmazási területei rendkívül széleskörűek. A vizsgált objektumok lehetnek atomok, ionok, molekulák és összetett biológiai rendszerek. Az eletronszerkezettől a molekuláris konformáción át a vizsgált minta környezetének hatásáig számtalan fizikai, kémiai, biológiai vagy egyre inkább interdiszciplináris effektus és jelenség vizsgálható a lumineszcencia spektroszkópia eszközeivel. A lézerek biztosította nagy gerjesztési teljesítménysűrűség és új abszorbeáló centrumok megjelenésével számos lumineszcencia effektus került felfedezésre. A rövid impulzusú villanólámpák és a még rövidebb impulzusú lézerek elterjedésével az időbontás alkalmazásának új távlatai nyíltak meg. Bár az időfelbontásban manapság már a 10 fs-ot is elérték, továbbra is új eredmények várhatók a  $10^{-12}$ - $10^{-3}$  s időtartományon, hiszen számos, az alkalmazások szempontjából alapvető molekuláris effektus az utóbb említett időskálán játszódik le. A 9-10 nagyságrendet átfogó időtartomány többféle, elvileg is különböző technikájú mérőberendezéssel vizsgálható. A tanulmányozandó összetett minták kísérleti és elméleti vizsgálata gyakran különböző tudományterületi megközelítéseket kíván. Például egy biológiai rendszerben előforduló anyag elemzése kémiai és fizikai módszerek alkalmazását is megkövetelheti.

Ez a disszertáció az időbontásos lumineszcencia spektroszkópia (TRLS) módszernek az alkalmazásával, elsősorban a molekuláris fotofizika területén elért eredményeimet tartalmazza. Az évek során többféle TRLS mérőmódszer alkalmazásában és fejlesztésében vettem részt. Ezek közül legszélesebb körben a mintavételezési technikán alapuló mérőelrendezéseket használtam.

Az elmúlt években különféle mintacsoportok TRLS vizsgálatait folytattam, mely kutatások nem egy értekezés készítése céljából folytak, mégis, a közös módszer összefüzi azokat.

A disszertáció vizsgált fő mintacsoportja a különféle lanthanida-komplexek, melyek napjainkban számos fontos helyen nyernek felhasználást a fluoroimmunoassay-től a környezetvédelmen keresztül a kijelző-technikáig. Ezen

alkalmazások elsősorban a komplexekben lejátszódó energia-átadáson alapulnak, mely effektus a mért spektroszkópiai adatokból jól jellemezhető.

A kutatás itt bemutatott eredményei döntően a Janus Pannonius Tudományegyetem Kísérleti Fizika Tanszékén születtek. Az értekezés 2.6.3. és 2.6.4. pontjaiban bemutatott eredményeket a Jyväskylä-i Egyetem Fizikai Kémia Tanszékével való együttműködés részeként Jyväskylä-ben értem el.

A disszertáció két fő részből áll. Az "Irodalmi előzmények, elméleti alapok" az alkalmazott TRLS mérőmódszereket, valamint a fő mintacsoportot jelentő lanthanida-komplexek fotofizikájának alapjait ismerteti. A "Tudományos eredmények" című rész tartalmazza a műszerfejlesztés és a saját vizsgálatok eredményeit.

## Célkitűzések

Az 1990-1998 időszakban vizsgálataim a lumineszkáló centrum és környezete kölcsönhatásának formái, azok spektroszkópiai adatokban való megjelenése kutatására irányultak.

A Jyväskylä-i Egyetemmel folytatott együttműködés keretében célul tűztem ki különféle nagymolekulák ps-os időskálán lejátszódó rotációs tulajdonságainak tanulmányozását. Széles hőmérséklet tartományon végzett mérésekkel kívántuk Chl *a*, valamint DBMBF<sub>2</sub> mintákon az egyes spécieszeket azonosítani és a vizskózus közeggel való kölcsönhatást kvantitatíve helyesen leírni.

Céлом volt különféle Eu<sup>3+</sup> komplexek, mint lumineszcencia centrumok spektroszkópiai vizsgálata, mellyel az irodalomban még nem említett új energia-átadási csatornákat lehetett jellemezni. Ezt részben az irodalomból már ismert, részben még eddig nem tanulmányozott mintákon kívántam elvégezni.

Az energia-átadás paramétereinek vizsgálatához nagy teljesítményű, flexibilis optikai elrendezésű összeállítás készítését tűztem ki célul.

A KFKI-ATKI-, és KFKI-SZFKI-val kooperációban új típusú mikrorétegek lumineszkáló centrumainak vizsgálatát, lumineszcencia tulajdonságainak részletes vizsgálatát tűztem célul.

## II. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Időbontott emissziós színeképek és lumineszcencia lecsengési görbék mérésére alkalmas lézer lumineszcencia spektrométert (LLS) terveztem és állítottam össze. A JPTE Kísérleti Fizika Tanszékén már működő hasonló célú összeállításból - melynek építésében szintén résztvettem - a fényforrásokat és a monokromátort felhasználtam. Olyan optikai elrendezést terveztem, mely többutas megoldásban alkalmas különböző irányból, akár egyszerre érkező gerjesztő fénysugaraknak a mintába juttatására, és így összetettebb - pl. tranzien abszorpció, termális lencse - mérések egyazon detektorrendszerrel történő elvégzésére. A detektoroldalon számítógépezérelt boxcar integrátort állítottam be és működését számos kísérleti esetre optimalizáltam.
2. Kimutattam, hogy  $\text{Eu}^{3+}/\text{TTA}$  komplex micelláris vizes oldatában az  $\text{Eu}^{3+}$  emissziója nem csak az  ${}^5\text{D}_0$  szintről valósul meg. Az  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_i$  emissziók lecsengésének és időbontott színeképeinek mérésével közvetlen bizonyítékát adtam, hogy a  $\text{TTA} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energia-átadásban az  ${}^5\text{D}_1$  szint is részt vesz.
3.  $\text{Eu}^{3+}/\text{TTA}/\text{o-Phen}$  összetett komplex micelláris vizes oldatainak gerjesztési-emissziós mátrix (EEM) és lecsengési görbe méréseket végeztem. Ezeket kiértékelve kimutattam, hogy az  $\text{Eu}^{3+}$  emissziójának az  $\text{Eu}^{3+}/\text{TTA}$  komplexhez viszonyított nagyobb intenzitása a fenantrolin kettős szerepének következménye. Igazoltam, hogy az irodalomban általánosan elterjedt magyarázat - az  $\text{Eu}^{3+}$  emittáló szintjét árnyékoló hatás - mellett a fenantrolin hatékonyan árnyékolja a TTA, energia-átadásban résztvevő nivóit is.
4. Az  $\text{Eu}^{3+}/\text{TTA}/\text{o-Phen}$  összetett komplex alkoholos oldatában lejátszódó intramolekuláris energia-átadásban, a  $\text{TTA} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  transzfer hatásfokának meghatározásához - mely tisztán lumineszcencia spektroszkópiai úton nem határozható meg - termális lencse módszerű mérőelrendezést terveztem, állítottam össze és vele méréseket végeztem. A méréseredmény kiértékeléséhez a konkrét mintában lejátszódó energia-átadás esetére a termális lencse jelet leíró modellt állítottam fel. Ezt alkalmazva kiszámítottam a  $\text{TTA} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energia-átadás hatásfokát.
5.  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{fahéjsav}$  összetett komplex por mintáiban kimutattam, hogy az  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$ ,  ${}^5\text{D}_3$ ,  $\text{L}_6$  magasabb gerjesztett szintek relaxációja fotoemisszió nélkül,

részben az  $^5D_1$  szinten keresztül történik. A szobahőmérsékleti gerjesztési és emissziós szinképek segítségével bizonyítottam, hogy ebben az összetett komplexben nincs töltéstranszfer sáv, mely effektív deaktivációs csatornát jelentene a magasabban gerjesztett  $\text{Eu}^{3+}$  szintek számára.

6.  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{fahéjsav}$  összetett komplex por minták sorozatán végzett mérésekkel kimutattam, hogy a lanthanida ionok össz-számán belüli kb. 70%  $\text{Eu}^{3+}/30\%$   $\text{Gd}^{3+}$  arány esetén a legnagyobb az  $\text{Eu}^{3+}$  emissziós sávjában mért lumineszcencia intenzitás. Ezt az effektust az intramolekuláris mellett fellépő intermolekuláris energia-átadással magyaráztam, megmutatva, hogy ez az  $\text{Eu}^{3+}/\text{fahéjsav}$  komplexek közvetlen szomszédságában található  $\text{Gd}^{3+}/\text{fahéjsav}$  komplexekről történik. Az IntraMET és az InterMET arányainak értelmezésére modellt állítottam fel.
7.  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{fahéjsav}$  összetett komplex por minták esetén a lanthanida ionok arányától és gerjesztési energiától függő fotokémiai degradációt fedeztem fel, melynek részletes leírását adtam szinképi változásban, időbeli lefolyásban és komplexösszetétel függvényében.
- 8., 9., 10.  $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}/\text{fahéjsav}$  mintasorozaton az  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{fahéjsav}$  mintákhoz hasonló (5., 6., 7.) effektusokat mutattam ki. A gerjesztési szinképekben és a fotokémiai degradációban fellépő különbségeket az eltérő kémiai összetétellel magyaráztam.
11.  $\text{Sm}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{DBM}/\text{DPG}$  összetett komplex vizes oldatában szenzibilizált lumineszcencia jelenséget mutattam ki, és értelmeztem összetett intra-, és intermolekuláris energia-átadással. Méréssorozatokkal meghatároztam a  $\text{Gd}^{3+}$ , DBM és DPG optimális koncentrációit, melyek esetén a  $\text{Sm}^{3+}$  fotoemissziója maximális intenzitású. Kimutattam, hogy ez az összetett komplex alkalmas kicsiny koncentrációjú  $\text{Sm}^{3+}$  mennyiségi meghatározására mintegy 3 nagyságrendet átfogó koncentráció tartományban.
12. Az 1. alatt említett LLS-t porózus Si minták fotoemissziójának vizsgálatában alkalmaztam. Megállapítottam, hogy a porózus Si fotoemissziója időben nem-exponenciális lefolyású. Ns-os időbontású emissziós szinképi mérésekkel kimutattam, hogy a 0-100 ns időtartományon az emissziós szinképen vöröseltolódás jelentkezik, mely a gerjesztett állapotokban bekövetkezett relaxáció következménye (KFKI-ATKI kooperáció).

13. Amorf C-rétegeken végzett gerjesztési-emissziós mátrix (EEM) mérésekkel (PE spektrométerrel) meghatároztam az amorf C lumineszcencia tulajdonságait (KFKI-SZFKI kooperáció).
14. Fotonszámlálást alkalmazó szub-ns időfelbontású mérőelrendezéssel lumineszcencia élettartam értékeket határoztam meg DBMBF<sub>2</sub>-n. A -90°C - +70°C hőmérsékleti tartományon végzett mérésekkel adatokat nyertem a DBMBF<sub>2</sub> viszkozitása és súrlódási együtthatója közötti kvantitatív összefüggés számításához (kooperáció a Jyväskylä-i Egyetemmel).
15. Chl *a* aggregációját vizsgáltam pump-probe technikájú, ps-os felbontású abszorpciós lecsengés mérésekkel -90°C - +25°C hőmérsékleti tartományon. A mérésekből rotációs korrelációs időket határoztam meg és ezen adatok alapján három különbözőképpen aggregált specieszt azonosítottunk (kooperáció a Jyväskylä-i Egyetemmel).

## AZ ÉRTEKEZÉS ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK

- [1] L. Kozma, I. Hornyák, **J. Erostyák**, B. Német:  
Study of Fluorescent Properties of Salicyl Acid Derivates in Solutions.  
Zsurnal Prikladnoj Spektroskopii, 2 (1990), Tom.53., pp.259–264.
- [2] **Erostyák J.**, Buzády A.:  
Lézer impulzus fluoriméter.  
JPTE OTKA Regionális Műszerközpont, Műszerleírás. Pécs, (1993).  
(Laser pulsed fluorimeter. Janus Pannonius University, National Scientific Research Foundation Regional Measuring Center. System manual. Pécs, Hungary, (1993).)
- [3] **J. Erostyák**, A. Buzády, L. Kozma, I. Hornyák:  
Time-resolved luminescence of Eu(III)/Thenoyltrifluoroacetone complex in aqueous micellar solutions.  
2nd Symposium on Results of Hungarian Researches in Quantumelectronics, Budapest, Hungary, Oct. 19., (1994), P43.
- [4] **J. Erostyák**, A. Buzády, L. Kozma, I. Hornyák:  
Time-resolved luminescence of Eu(III)/Thenoyltrifluoroacetone/Surfactant systems in aqueous solutions.

[5] **J. Erostyák**, A. Buzády, A. Kaszás, L. Kozma, I. Hornyák:  
Time-Resolved Study of Intramolecular Energy Transfer in  
Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>/β-diketone/o-Phenanthroline Complexes in Aqueous Micellar  
Solutions.

Proceedings of the International Conference on Luminescence and Optical  
Spectroscopy of Condensed Matter, Prague, Czech Republik, 18-23 aug. (1996).  
J. of Lumin., 72-74, (1997) pp. 570-571.

[6] I. Hornyák, **J. Erostyák**, L. Kozma, A. Buzády, A. Kaszás:  
Enhanced fluorimetric determination of samarium with dibenzoylmethane and  
diphenylguanidine by gadolinium.

4th Symposium on Instrumental Analysis, Graz, Austria, 20-23 May (1997), L8.

[7] **J. Erostyák**:

Investigation of energy transfer channels in Eu-β-diketons.

5th Symposium on Analytical Sciences, Nice, France, 2-4 June (1997), p. 24.

[8] A. Buzády, L. Kozma, A. Kaszás, I. Hornyák, **J. Erostyák**:

Research of new analytical possibilities with time-resolved luminescence  
spectroscopy methods.

5th Symposium on Analytical Sciences, Nice, France, 2-4 June (1997), p. 47.

[9] I. Hornyák, **J. Erostyák**, A. Buzády, A. Kaszás, L. Kozma:

Enhanced fluorimetric determination of samarium with dibenzoylmethane and  
diphenylguanidine by gadolinium.

Spec. Lett., 30(7), 1475-1783 (1997).

[10] **J. Erostyák**, A. Buzády, L. Kozma:

Intramolekuláris energia-átadás hatásfokának meghatározása termális lencse  
módszerrel.

3rd Symposium on Results of Hungarian Researches in Quantumelectronics,  
Budapest, Hungary, Oct. 30., (1997).

[11] **J. Erostyák**, A. Buzády, I. Hornyák, L. Kozma:

Sensitized luminescence of Eu<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup>/cinnamic acid mixed complex.

J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. (accepted for publication) (1998).

[12] **J. Erostyák**, A. Buzády, I. Hornyák, L. Kozma:

Sensitized luminescence of Eu<sup>3+</sup>/La<sup>3+</sup>/cinnamic acid mixed complex. Comparison  
to Eu<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup>/cinnamic acid mixed complex.

J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. (under publication) (1998).

[13] É. Vázsonyi, **J. Erostyák**, E. Kótai, I. Bársony:

Improved Photoluminescence of Anodically Oxidized Porous Silicon Layers.

International Workshop on Light Emitting Low Dimensional Silicon Structures,  
Lagonissi, Attiki, Greece, 10-12 Oct. (1994).



- [14] É. Vázsonyi, I. Bársony, T. Lohner, M. Fried, **J. Erostyák**, M. Rác, F. Pászti:  
Light Emission versus Excitation from Porous Structures in Ion-Implanted Silicon.  
Materials Research Society Fall Meeting. Symposium F: Microcrystalline and Nanocrystalline Semiconductors. Boston, MA, USA, Nov 28- Dec 2, Proc. Vol. 358 (1994).
- [15] É. Vázsonyi, G. Jalsovszky, **J. Erostyák**,  
J. L. Cantin, M. Schoisswohl, A. Grosman, S. Lebib, C. Ortega, H. J. von Bardeleben:  
Anodic Oxidation of  $p$  and  $p^+$  type porous silicon: Surface Structural Transformations and Oxide Formation.  
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, France, May 22-26, (1995)
- [16] J. L. Cantin, M. Schoisswohl, A. Grosman, S. Lebib, C. Ortega, H. J. von Bardeleben, É. Vázsonyi, G. Jalsovszky, **J. Erostyák**:  
Anodic oxidation of  $p$ - and  $p^+$ -type porous silicon: surface structural transformations and oxide formation.  
Thin Solid Films, 276 (1996) pp. 76-79.
- [17] T.O. Harju, **J. Erostyák**, Y.L. Chow, J.E.I. Korppi-Tommola:  
Isomerization Reaction and Excimer Formation Kinetics of DBMBF<sub>2</sub>.  
XVth International Conference on Photochemistry, Paris, France, Jul. 28 – Aug. 2nd, (1991).
- [18] T.O. Harju, **J. Erostyák**, Y.L. Chow, J.E.I. Korppi-Tommola:  
The isomerization reaction of electronically excited (dibenzylmethine) borondifluoride in  $n$ -alcohols.  
Study of microscopic friction and polarity.  
Chem. Phys., 181 (1994) pp.259-270
- [19] V. Helenius, **J. Erostyák**, J.E.I. Korppi-Tommola:  
Aggregation of Chlorophyll  $a$  in Hydrocarbon Solution.  
International Symposium on Ultrafast Processes in Spectroscopy, Bayreuth, Germany, Oct. 7-11., (1991),  
Inst. Phys. Conf. Ser. No 126: Section VIII. (1992) 623-626.
- [20] M. Koós, I. Pócsik, **J. Erostyák**, A. Buzády:  
Amorphous Carbon Luminescence; Excitation and Emission in a Broad Energy Range.  
17th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors. Budapest, Hungary, 25-29 August (1997).  
Journal of Non-Crystalline Solids (1998). (accepted for publication)