

József Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Tanszéke

BIKROMOFOR MOLEKULÁK LUMINESZCENCIA JELLEMZŐI

/Intramolekuláris energiaátadás bikromofor molekulákban/

Doktori értekezés

Tóth Zsuzsanna

tudományos ügyintéző

S Z E G E D

1982

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Energiaátadás bikromofor molekulákban	3
1.1. Az energiaátadásra vonatkozó alapvető ismeretek	3
1.2. A bikromofor molekulák spektrofotometriai vizsgálatáról	13
2. A fluoreszcencia-jellemzők kapcsolata	37
2.1. A szimmetria-szabály és a Sztjepanov-féle összefüggés.	37
2.2. A tiszta elektronátmeneti frekvencia meghatározása ...	38
2.3. A természetes csillapodási idő meghatározása a módosított Nyeporent-egyenlet alapján	39
2.4. A Strickler-Berg egyenlet	41
2.5. A fluoreszcencia polarizációja	42
3. Az alkalmazott mérési eljárások, kísérleti eredmények ..	50
3.1. A vizsgált anyagok	50
3.2. Az abszorpciós és emissziós spektrumok meghatározása .	51
3.3. A kvantumhatásfok meghatározása	63
3.4. A csillapodási idő mérése	63
3.5. A polarizációs fok mérése	63
3.5.1. A méréskor fellépő problémák kiküszöbölése	63
3.5.2. A polarizációs fok meghatározása	74
4. A kísérleti eredmények értékelése, következtetések	81
4.1. Az abszorpciós és emissziós szinképekből levonható következtetések	81
4.2. A szinképekből meghatározható molekuláris jellemzők...	83
4.3. A polarizációs fok mérések értékelése	87
Összefoglalás	92
Irodalomjegyzék	94



BEVEZETÉS

Bikromatikus anyagoknak azokat a szerves festékeket hívjuk, melyekben két különböző kromofor kapcsolódik össze. A bikromoforok abszorpciós szinképe a két különálló kromofor jellegzetes sávjaiból tevődik össze; emissziós szinképükben pedig vagy csak az egyik, vagy mindkét kromofor emissziója megfigyelhető. Ez azzal magyarázható, hogy a bikromofor molekula két, hosszabb vagy rövidebb telített láncsal összekapcsolt kromoforja között a gerjesztett állapot élettartama alatt energiaátadás történik. Az energiaátadási folyamatban az egyik kromofor a donor, a másik az akceptor szerepét tölti be. Az energiaátadás legfontosabb feltétele ezeknél a molekuláknál is ugyanaz, mint a különálló molekulák esetén; a donor-rész emissziós és az akceptor-rész abszorpciós spektrumának erősen át kell fednie egymást, ekkor a molekula-részek közötti kölcsönhatási energia elég nagy lehet az átadási folyamat kiváltásához. A bikromoforok lumineszcencia-jellemzőinek vizsgálatából következtethetünk az energiaátadás mechanizmusára.

Ebben a dolgozatban kétfajta, festéklézerek aktív anyagaként használatos, bikromofor vegyület lumineszcencia tulajdonságainak vizsgálatát tűztük ki célul. Feladatunk volt annak megállapítása, hogy az egyszerű fluoreszkáló oldatokra érvényes összefüggések - szimmetria törvény, Sztjepanov-összefüggés, Strickler-Berg-formula - milyen mértékben teljesülnek a bikromofor molekulákra, és a bennük lezajló energiaáta-

dási folyamatra melyik mechanizmus valószínűsíthető.

A dolgozat négy részből áll; az első fejezet az energiaátadási mechanizmusok rendszerezésével, és a bikromatikus anyagokra vonatkozó irodalom rövid áttekintésével foglalkozik.

A második részben a spektrális jellemzők közötti összefüggéseket, és a belőlük származtatható molekuláris paramétereket meghatározó egyenleteket tárgyaljuk.

A harmadik rész tartalmazza az alkalmazott berendezések és a mérési módszerek leírását; különös tekintettel a polarizációs fok és a kvantumhatásfok mérésekor felhasznált, először általunk kidolgozott korrekciós eljárás részletes ismertetésére. Ebben a fejezetben adtuk meg kísérleti eredményeinket is.

A negyedik fejezetben összefoglaltuk az egyes lumineszcencia-jellemzőkre kapott értékeket és következtetéseket vontunk le a bikromofor molekulák felépítését és energiaátadási mechanizmusát illetően.

1. ENERGIAÁTADÁS BIKROMOFOR MOLEKULÁKBAN

1.1. Az energiaátadásra vonatkozó alapvető ismeretek

Az energiaátadással végbemenő folyamatok vizsgálatának egyre nagyobb jelentősége van a különböző fizikai, kémiai és biológiai rendszerek leírásában.

Általában energiaátadás során a következő lépések különíthetők el: a D donor molekula fotont nyel el, és a gerjesztett D^* állapotba kerül: $D + h\nu \rightarrow D^*$. A donor gerjesztett állapotának élettartama alatt energiaátadás jön létre a D donor és az A akceptor molekula között, A gerjesztődik, D^* visszakerül alapállapotba: $D^* + A \rightarrow D + A^*$. A gerjesztett A^* molekula vagy valamilyen fotokémiai terméket hoz létre, vagy hő, illetve fény formájában leadhatja energiáját: $A^* \rightarrow \text{termék, hő, fény}$.

Az energiaátadásnak két alapvető formája különböztethető meg: triviális és nem triviális átadási mechanizmus [1].

A nem triviális energiaátadás emisszió nélküli, foton közvetítés nélküli átadást jelent. Lehet egyszeres rezonanciás energiaátadás, vagy energiavándorlás. Energiavándorlás játszódik le akkor, ha folytonosan hatásos és gyors energiaátadás zajlik le, többnyire azonos molekulák között. A következőkben részletesen az egyszeres energiavándorlással foglalkozunk.

Az egyszeres rezonanciás átadás feltétele az, hogy a donor és az akceptor molekula között számottevő legyen a kölcsönhatási energia, és hogy a kiinduló $/D^* + A/$ és végső $/D + A^*/$ állapot között közelítőleg rezonancia álljon fenn. A donor és akceptor közötti kölcsönhatási energia két kifejezés összegére bontható:

$$U = U_c + U_k$$

U_c a két molekula közötti Coulomb-energia, U_k a kicserélődési energia. A Coulomb-kölcsönhatás leírásához azt kell megvizsgálnunk, hogy a donor molekula milyen térerősséget hoz létre az akceptor helyén, vagyis milyen töltéseloszlásnak látszik különböző távolságokból a véges kiterjedésű, pozitív és negatív töltéseket tartalmazó molekula.

A molekula d átmérőjéhez képest nagyon nagy R távolságban /ha $R \gg d$ / a töltésrendszer olyan elektromos erőteret hoz létre, mint amelyet egyetlen, a molekula középpontjába helyezett ponttöltés keltene. Ilyen távolságból a töltéseloszlás egy eredő töltéssel helyettesíthető:

$$Q = \sum_i Q_i .$$

A térerősség R távolságban lévő P-pontban:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{Q}{R^2} \vec{e} , \quad (1.1)$$

ahol ϵ a közeg dielektromos állandója, $\vec{e} = \vec{R}/R$ a középpontból a P-pontba mutató egységvektor.

Kisebb távolságban a pozitív és negatív töltések súlypontja is szétválasztható; a molekula egy Q eredőtöltéssel és egy, a töltéseloszlástól függő $\vec{p}$ elektromos dipólmomentummal helyettesíthető. A dipóltól származó térerősség:

$$\vec{E} = - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^3} \{ \vec{p} - 3[\vec{p}\vec{e}]\vec{e} \} . \quad (1.2)$$

Gyakran, mivel a töltéseloszlás szimmetrikus, a molekula dipólmomentuma zérus, ekkor fontos a kvadrupólussal való közelítés, amely a távolság negyedik hatványával fordítva arányos térerősséget eredményez. A D és A molekulák közti Coulomb kölcsönhatási energia nagysága attól függ, hogy a D által az A helyén keltett elektromos térerősség az A melyik elektromos momentumát

képes aktiválni, vagyis milyen akceptor átmenetet hoz létre. Eszerint dipól-dipól, dipól-kvadrupól, kvadrupól-kvadrupól, stb. kölcsönhatásokat különböztethetünk meg. Legfontosabb gyakorlati szempontból a dipól-dipól kölcsönhatás.

A kicserélődési kölcsönhatás jellegzetesen kvantumfizikai effektus, amely a hullámfüggvény szimmetria tulajdonságából következik: a D-A rendszerben bármely két elektron koordinátái /térbeli és spin/ felcserélhetők. A felcserélési szimmetria a következő alaku kölcsönhatási energiához vezet:

$$U_k = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int \psi_{D^*}(1) \psi_A(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_D(2) \psi_{A^*}(1) dV_1 dV_2, \quad (1.3)$$

ahol r_{12} az /1/ és /2/ elektronok közti távolság.

A kicserélődési kölcsönhatást az teszi lehetővé, hogy vannak olyan elektronok /pl. a fenti két elektron közelítésben /1/ és /2//, amelyek mindkét molekulához tartozhatnak. A fenti kifejezésben a D^* és A^* molekulákra delokalizálódott /1/ elektron töltésfelhője és D-hoz és A-hoz tartozó /2/ elektron töltésfelhője közötti elektrosztatikus kölcsönhatás adja a kölcsönhatási energiát. Akkor számottevő ez az energia, ha a D és A molekula hullámfüggvényei átlapolják egymást. Ez csak közeli térbeli elhelyezkedés esetén valósul meg, ezért a kicserélődési kölcsönhatás rövid hatótávolságú. A kicserélődési kölcsönhatás mértéke nem függ a donorbeli és az akceptorbeli elektronátmenetek oszcillátor erősségeitől. A Coulomb-kölcsönhatás valódi átmeneteket spin- és szimmetria-kiválasztási szabályok korlátozzák. Ha a donorban és akceptorban az átmenetek tiltottak, akkor még a kölcsönhatási energia dipól-dipól tagja is kicsiny lesz, és közeli donor-akceptor párnál a kicserélődési kifejezés fog uralkodni.

Az energiaátadás sebességét elsősorban nem a kölcsönhatás természete, hanem a csatolás erőssége határozza meg. Kenkre és Knox szerint [1] célszerűbb a csatolásokat a következőképpen felosztani: erős, gyenge és nagyon gyenge csatolás. A csoportosítás elvi alapját az U kölcsönhatási energiának a $\Delta\xi$ Franck-Condon sávszélességhez, ill. az egyes vibrációs nivók $\Delta\xi'$ sávszélességhez való viszonya képezi.

Erős a csatolás akkor, ha az intermolekuláris kölcsönhatás nagyobb mint az egyes molekulákon belüli elektron-, és atommag-mozgások közötti csatolás, azaz $U \gg \Delta\xi$. Nagyon gyors az energiaátadás, a gerjesztési energia nem lokalizálható sem a D, sem az A molekulára, nemcsak $D \rightarrow A$, hanem $A \rightarrow D$ irányu energiaátadás is van, és ez az egész rendszerre kiterjed. Az energiaátadás sebességét a D és A közötti energia-oszcilláció periódus idejének reciproka adja meg:

$$k = \frac{4}{h} U . \quad (1.4)$$

A donor-akceptor rendszer abszorpciós spektruma jelentősen megváltozik a különálló donor és akceptor abszorpciós spektrumához képest.

Gyenge csatolás esetén a kölcsönhatási energia kisebb, mint a Franck-Condon sávszélesség, $\Delta\xi \gg U \gg \Delta\xi'$, a komponenseknek csak diszkrét vibrációs szintjei vannak rezonanciában. A gerjesztési energia átadása gyorsabb, mint a vibrációs relaxáció. Az energiaátadási folyamat során az atommagok egyensúlyi helyzete megváltozik, így számolnunk kell a vibrációs gerjesztettségi állapot tovaterjedésével. A rezonáns vibrációs szintek miatt az energiaátadás sebességére vonatkozó (1.4) egyenletet ki kell egészíteni a vibrációs hullámfüggvények átlapolási integráljával:

$$k = \frac{4US_{v,w}^2}{h} \quad , \quad (1.5)$$

ahol $S_{v,w}$ a gerjesztett donor és a nem gerjesztett akceptor komponensek v , ill. w vibrációs szintjei közötti átmenet Franck-Condon átfedési integrálja.

A továbbiakban részletesen csak a nagyon gyenge kölcsönhatással foglalkozunk, azon belül is először a gyakorlati szempontból legfontosabb dipól-dipól kölcsönhatással.

Ha a donor és akceptor közötti kölcsönhatási energia a Franck-Condon sávszélességnél és a vibrációs sávszélességnél is sokkal kisebb, nagyon gyenge csatolásról beszélünk $|U| \ll \Delta\xi \ll \Delta\xi'$. A vibrációs szintek közötti rezonancia nagyon élessé válik, csak kevés rezonanciában lévő rezgési nivó pár alakulhat ki. A rendszer abszorpciós spektruma lényegében nem különbözik a komponensek abszorpciós szinképétől, mivel a lehetséges felhasadások kisebbek, mint a rezgési sávszélességek. A gerjesztési energia az átadás előtt teljesen a donorra, utána az akceptorra lokalizálható. Az energiaátadás lassu, a rezgési relaxáció után következik be; tehát a gerjesztett molekula más rezgési szint elfoglalására is képes az átadási folyamat előtt. Ezért alkalmazzuk erre a rendszerre az időtől függő perturbáció számítását, mely szerint az átadás sebessége:

$$k = \frac{4\pi^2 U^2 S_{v,w}^4}{h \Delta\xi'} \quad . \quad (1.6)$$

Tehát az energiaátadás sebessége a csatolási energia négyzetével arányos. Ha a D és A molekulát is egy-egy töltéseloszlástól függő $\vec{p}$ elektromos dipólmomentummal helyettesítjük, akkor a kölcsönhatási energia a következő formában írható fel:

$$U_{d,d} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R^3} \{ \vec{p}_D \vec{p}_A - 3(\vec{p}_D \vec{e})(\vec{p}_A \vec{e}) \} \quad . \quad (1.7)$$

Felhasználva a fenti energia kifejezést arra az esetre, amikor a kölcsönhatások közül a dipól-dipól kölcsönhatás dominál, az elektron gerjesztési energia átadásának gyakorisága:

$$k = \frac{3 \ln 10 \kappa^2 c^4}{64 \pi^5 n^4 N' \tau_e R^6} \int_0^\infty f_Q^D(\nu) \epsilon^A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (1.8)$$

ahol n a környezet optikai törésmutatója; az ϵ extinkciós koeficiens $/M^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{-ben}/$, N' a millimolban lévő molekulák száma, a Loschmidt-szám ezredrésze $N' = 6 \cdot 10^{20} \text{ mol}^{-1}$, τ_e a D molekula természetes csillapodási ideje, mely a gerjesztett állapotban lévő D molekula spontán emissziós átmeneti gyakoriságának reciproka. κ^2 a két dipól orientációjától függő numerikus faktor. A κ -t a donor dipólusnak a saját helyén és az akceptor dipólusirányában érvényes térerősségi komponense határozza meg. Ha ϕ_D és ϕ_A jelöli az egyes oszcillátor irányok és az azokat összekötő vonal által bezárt szögeket, ϕ_{DA} a rezgési irányokkal bezárt szöget, akkor

$$\kappa = \cos \phi_{DA} - 3 \cos \phi_D \cos \phi_A \quad (1.9)$$

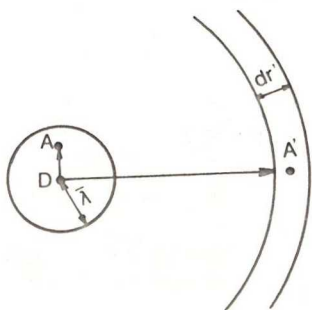
A κ értéke 0 és 4 között változhat; ha a donor és akceptor molekula Brown-mozgása nem korlátozott az orientációs faktor átlagértéke $2/3$; ha a dipólok iránya rögzített, de nem rendezett $\kappa^2 = 0,475$. Az energiaátadás gyakoriságát leíró formulát célszerűbb a hullámhossz függvényében felírni:

$$k = \frac{3 \ln 10 \kappa^2}{64 \pi^5 n^4 N' \tau_e R^6} \int_0^\infty f_Q^D(\lambda) \epsilon^A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (1.10)$$

Ezt a formulát először Förster vezette le kvantummechanikai megfontolások alapján. E meggondolások lényeges mozzanata, hogy az (1.3.) egyenletben szereplő ψ függvények és a szinképek közötti relációkat - bizonyos feltételezések mellett - felhasználjuk.

Ugyanezt az összefüggést nyerte az átmeneti gyakoriságra

Ketskeméty is a klasszikus sugárzási kvantum-elméletből kiindulva egyszerűbb, szemléletes módon [2], ti. úgy, hogy a megfontolásokban a ψ -függvények nem is szerepelnek, hanem csak a szinképeket használta fel.



Jelöljük D-vel az oldat egyik gerjesztett molekuláját, és A-val azt a gerjesztetlen molekulát, amely D-től az A molekula emissziós spektruma átlagos hullámhosszánál ($\bar{\lambda}$) kisebb távolságon van. A' legyen pedig $\bar{\lambda}$ távolságon kívül eső gerjesztetlen molekula, mely a D molekula körül felvett dr' vastagságu gömb-

héj belsejében helyezkedik el. / r' olyan kicsi legyen, hogy a D-ből kiinduló sugárzás reabszorpciója elhanyagolható legyen. A és A' molekulák azonosak, csak D-től való távolságban különböznek. / A D molekula Δt idő alatt

$$w_v^e \Delta t dv = \frac{\Delta t}{\tau_e} f_q^D(v) dv \quad (1.11)$$

valószínűséggel emittál fotont a dv intervallumba. Bármely D-ből emittált fotont a dr' rétegvastagságu héjon való keresztülhaladáskor valamelyik A molekula $k^A(v) dr'$ valószínűséggel elnyeli. Az elnyelés valószínűségének egy molekulára eső részét úgy kapjuk meg, ha osztjuk az összes gömbhéjban található molekulák számával: $4\pi r'^2 c^A dr'$ -vel; így:

a/ annak valószínűsége, hogy az A' molekula Δt idő alatt D-től a dv frekvenciatartományba eső fotont vesz fel:



$$w_v^a(r') \Delta t dv = \frac{\Delta t f_q^D(v) dv k^A(v) dr'}{\tau_e 4 \pi r'^2 c^A dr'} \quad (1.12)$$

b/ az A molekulára a $w_v^a(r')$ mennyiség megfelelője a $w_v^a(r)$ -rel jelzett mennyiség annyiszor nagyobb, mint ahányszor nagyobb a D molekula által az A helyén előidézett v frekvenciájú elektromos térerősség amplitudójának négyzete az A' molekula helyéhez tartozó amplitudónégyzetnél. Mivel az A molekula a D molekulához rendelhető oszcillátor közeli, az A' a hullámzónájában van, $w_v^a(r)$ -t $w_v^a(r')$ -ből a térerősségek négyzete arányának figyelembe vételével kapjuk:

$$w_v^a(r) \Delta t dv = \frac{3c^4 r'^2}{16\pi n r^6 v^4} \cdot \frac{\Delta t f_q^D(v) k^A(v) dv}{\tau_e 4\pi r'^2 c^A} \quad (1.13)$$

Ebből a $D \rightarrow A$ energiaátadás s^{-1} -ben kifejezett gyakorisága:

$$W^a(r) = \int_0^\infty w_v^a(r) dv = \frac{6,908}{1,175 \cdot 10^{25} \cdot r^6 \cdot \tau_e \cdot n^4} \int_0^\infty f_q^A(v) f_q^D(v) \lambda^4 d\lambda \quad (1.14)$$

Ez a formula tökéletesen megegyezik a kvantummechanikai alapon számított formulával (1.8). Tehát a sugárzás nélküli /rezonanciás/ energiaátadás az elemi aktusok tekintetében leírható a klasszikus sugárzáselmélet keretein belül is. Ha azonban az egész jelenséget a klasszikus elmélet keretein belül próbáljuk értelmezni, akkor néhány elvi probléma vetődik fel:

$\alpha/$ Ha r_0 jelöli azt az r értéket, melyre $w^a(r_0) = \frac{1}{\tau_e}$, akkor minden olyan r -re, amely kisebb mint r_0 / $r < r_0$ / esetén a $w^a(r) > \frac{1}{\tau_e}$, ami azt jelentené, hogy a közeli zónában lévő A molekula nagyobb valószínűséggel nyelné el a Δt idő alatt kisugárzott fotont, mint amekkora valószínűséggel a D molekula kisugározza. Ez indokolja $r < r_0$ esetekben a sugárzás nélküli energiaátadás fogalmának létjogosultságát.

$\beta/$ Az (1.13) egyenlet szerint az A molekula fényelnyelésének gyakorisága függ a ν frekvenciától. Ebből az következne, hogy a D molekula az A molekula jelenléte miatt a hullámmódban más spektrális eloszlású fényt bocsátana ki, mint A nélkül. Ilyet viszont még abban az esetben sem tapasztaltak, mikor a nagy koncentráció miatt az oldat fluoreszcenciára képes molekulái környezetében egy, vagy két gerjesztetlen molekula is volt. Az $\alpha/$ és $\beta/$ alattiakból következik, hogy (1.14) nem a sugárzásos, hanem a sugárzás nélküli energiaátadás gyakoriságának tekinthető.

Ha a vizsgált donor-akceptor rendszerben a Coulomb-energia kisebb mint a kicserélődési energia, akkor U a következő kifejezéssel adható meg:

$$U_k = K \frac{e^{-\frac{R}{L}}}{R}, \quad (1.15)$$

ahol K arányossági tényező /közvetlenül kísérletileg nem hozzáférhető/, L az effektív pályasugár $L = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e E_i}}$. A $\Delta \xi'$ sáv szélességek reciproka megadja az egységnyi energia intervallumra eső rezonáns szintek számát, vagyis a vibrációs állapotok sűrűségét. Ez a mennyiség közvetlenül mérhető spektrális mennyiségekre vezethető vissza. A donor emissziós és az akceptor abszorpciós szinképének átlapolási mértéke a rezonanciában lévő vibrációs nívók sűrűségének is mértéke:

$$I = \int_0^{\infty} f_D(\tilde{\nu}) \epsilon_A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (1.16)$$

Ez az integrál nem tartalmazza az átmenetek oszcillátorerősségeit, mert azok a kicserélődési kölcsönhatásban nem fordulnak elő. Az átfedési integrál nemcsak a lehetséges végső rezonáns állapotok számával, hanem a Franck-Condon faktorról is arányos.

Mivel gyenge csatolásra (1.6)

$$k = \frac{4\pi U^2 S^4 v, W}{h \Delta \epsilon'} \quad (1.17)$$

volt; ha a rezonanciában lévő kezdeti és végső állapotok kicserélődési kölcsönhatással csatolódnak egymáshoz, az elektron gerjesztési energia átadásának sebességére (1.15), (1.16), (1.17)

alapján

$$k = \frac{2K^2}{h} - \frac{\frac{2R}{L}}{\frac{e}{R^2}} I \quad (1.18)$$

adódik.

A triviális energiaátadásnak három fajtáját különböztetjük meg: a reabszorpció, az ütközéses energiaátadás és a komplexképződés. A reabszorpció vagy sugárzásos energiaátadás esetében a donor és akceptor molekulák között nincs közvetlen kölcsönhatás, a donor által kibocsátott fluoreszcencia kvantumot az akceptor elnyeli. Ez a fajta energiaátadás annál hatásosabb, minél nagyobb a donor fluoreszcencia és az akceptor abszorpciós szinképének az átfedése, és minél nagyobb a donor emissziós kvantumhatásfoka. Az ütközéses energiaátadási formánál a donor és az akceptor térbeli közelsége teszi lehetővé - főleg kicserélődési kölcsönhatás révén - az energia átadását. Ha minden ütközéskor energiaátadás is végbemegy, akkor az átadás gyakoriságát a diffúzió határozza meg. A harmadik esetben a donorból és az akceptorból kialakuló komplex vegyületet az abszorpciós spektrumban megjelenő új sáv jelzi. A komplex általában egy alacsony ionizációs energiájú /D/ és egy nagy elektronaffinitású /A/ komponensből áll. A normál állapotú DA komplexből egy elektron eltolódásával alakul ki a gerjesztett állapotú D^+A^- ún. "töltés-transzfer" komplex, melynek energiája

kisebb mint a különálló molekulák gerjesztett állapotának energiája; így kisebb energiájú foton is gerjesztett állapotba viheti. A komplexek között akkor is lehetséges energiaátadás, ha olyan távolságban vannak egymástól, hogy elektron nem kerülhet át egyikről a másikra; ezzel a "töltés-transzfer" komplexek az elkülönült redox-rendszerek közötti energiacsatolás szerepét töltik be.

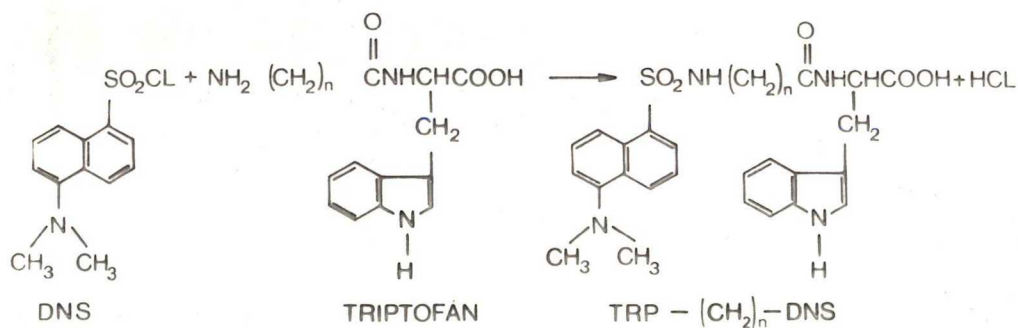
Az energiaátadási folyamatokban a triviális és nem triviális mechanizmusok általában együttesen lépnek fel, de különböző mértékben. A kísérleti körülmények és a molekula-paraméterek /anyagi minőség, móltérfogat, élettartam, stb./ befolyásolják azt, hogy melyik átadási mechanizmus válik dominánssá.

1.2.A bikromofor molekulák spektrofotometriai vizsgálatáról

A következőkben áttekintjük az energiaátadással kapcsolatos irodalmat bikromofor, azaz két festékrészt tartalmazó molekulák esetén. Az elsőként tanulmányozott vegyületek biológiai szempontból fontos anyagok voltak; a későbbiekben a kromoforok közti távolság változtathatósága és az irányok rögzítése érdekében a gyűrűs vegyületek széles skáláját vizsgálták.

Bikromofor molekulán belüli energiaátadásról először Weber [5] számolt be 1957-ben. A dihidro-difoszfo-piridin nukleotid fluoreszcenciáját figyelte meg vizes oldatban. A fluoreszcencia és a polarizációs fok vizsgálatából molekulán belüli energiaátadási folyamatra lehetett következtetni, ahol az adenin része a molekulának a donor, a nikotinsavamid az akceptor, melyek P-O-P láncon keresztül kapcsolódnak össze.

Ugyancsak Weber becsülte meg a Förster-egyenlet alapján a kromoforok átlagtávolságát a triptofánról /Trp/ az 1-dimetil-amino-naftalin-5-szulfonamidra /DNS/ történő energiaátadásnál. Ezzel a vegyülettel foglalkozott részletesebben Conrad és Brand [6], akik a triptofán és DNS rész közötti távolságot változtatták a CH_2 -csoportok számának növelésével. Ebben a vegyületben a donor és akceptor rész az ábrán látható módon kapcsolódik:



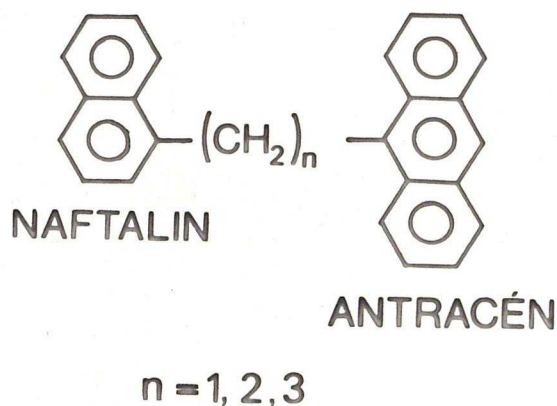
A DNS- $(\text{CH}_2)_n$ -Trp modellvegyület emissziós szinképének maximuma 514 nm-es hullámhossznál van, ez közel van a DNS-éhez. A modellvegyület és a DNS-származék abszorpciós spektrumának különbsége hasonló a Trp-származék spektrumához. Jelentős átfedés van a Trp emissziós és a DNS abszorpciós szinképe között. A modellvegyület hatásfoka kisebb mint a triptofáné, a kioltásért felelős mechanizmus még nem tisztázott. Ennél a vegyületsorozatnál az energiaátadás mechanizmusát sugárzás nélküli rezonanciásnak, azaz Förster-félének találták, mivel

az összes többi energiaátadási forma kizárható. Számításaik alapján a sugárzásos intra- és intermolekuláris ET /az energiaátadás angol megfelelőjének az energy transfernek a rövidítésére használjuk az ET-t/ hatásfoka együttesen nem lehetne nagyobb, mint 0,01; viszont itt a megfigyelt hatásfok a 0,35-0,79 tartományban mozgott. A komponensek és a modell fluoreszcencia és abszorpciós spektrumának összevetése alapján nem lehetséges sem alap, sem gerjesztett állapotbeli komplex képződése. A metilénlánc közvetítésével történő ET szintén valószínűtlen. Az energiaátadás gyakorisága $1,5 \cdot 10^9 - 6,3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ között van. Az ET a triptofán első gerjesztett szingulett állapotából a DNS szingulett állapotába történik. /A triplett $\rightarrow$ szingulett ET elhanyagolható./ A Förster-egyenlet alapján számított, és a metilénláncból - kvantummechanikai számítások alapján - becsült kromofor távolságok jó egyezést mutatnak.

A bikromofor molekulák egyik nagy csoportját alkotják a naftalin részt tartalmazó rendszerek, melyekben a naftalin többnyire a donor, de ritkábban akceptorként is előfordul.

Az egyik legrégebben vizsgált rendszer a 9-antril-1-naftil-alkán [7].

A naftalin abszorpciós sávja az antracén két abszorpciós sávja közé esik, nincs jelentős átfedés a maximumokban. A bikromofort a naftalin sávjában gerjesztve kapott fluoreszcencia spektrum mutatja, hogy a gerjesztési energiának csak nagyon kis hányada marad a molekula naftalin részén 10^{-7} s -on belül. Az antracén fluoreszcenciája megfigyelhető, a naftaliné nem. Hasonló kísérleti feltételek mellett a komponensek

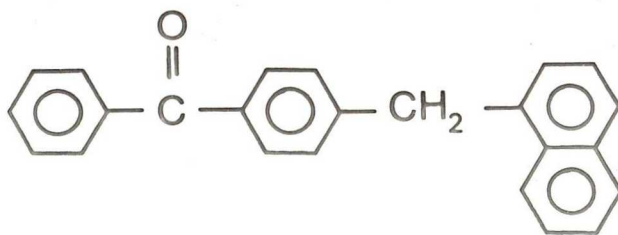


ekvimoláris keverékét tartalmazó oldatban mind a naftalin, mind az antracén fluoreszkál. Ezt a jelenséget nemcsak szobahőmérsékleten, hanem a folyékony nitrogén és levegő hőmérsékletén is megfigyelték. Az intramolekuláris ET hatásfoka az N- CH_2/n -A bikromofor oldatában legalább tízszer nagyobb, mint a komponensek ekvimoláris oldatában az intermolekuláris energiaátadásé ugyanazon koncentrációnál. Az energiaátadás gyakorisága a kísérleti hibahatáron belül azonos az 1, 2, ill. 3 CH_2 -csoporttal összekötött bikromoforra, mindkét hőmérsékleten. Ennek az lehet az oka, hogy különösen a 2 és a 3 CH_2 -csoporttal összekötött rendszerek nem merevek, a gerjesztett állapot élettartama alatt többször közelíthetnek egymáshoz a kromofor csoportok. Némileg nehéz megmagyarázni az ET abszolút kvantumhatásfokának értékét $0,3 \pm 0,13$. A naftalin fluoreszcenciájának abszolút kvantumhatásfoka ugyanis 0,32 - 0,39, az antracéné - hasonló feltételek mellett - majdnem egységnyi. Tehát a háromfajta bikromofor



lekula intramolekuláris energiaátadásának hatásfoka majdnem megegyezik a naftalin fluoreszcencia hatásfokával. Ez azt jelenti, hogy a naftalin sugárzás nélküli folyamatai ugyan-
ugy felveszik a versenyt az antracénre való energia átadás-
sal, mint a fluoreszcenciájával. Az intra ET tehát gyorsabb
mint a naftalin fluoreszcenciája, de nem annyira gyors mint
a sugárzás nélküli átmenetek. /A naftalin foszforeszcenciáját
ilyen körülmények között egyik vegyületben sem lehetett meg-
figyelni./ Az abszorpciós spektrumok additivitása mutatja,
hogy nincs átfedés a két kromofor π -elektronrendszere között,
az energiaátadás tehát nem történhet a metilénláncon keresz-
tül. A szerzők szerint ebben a rendszerben a sugárzás nélküli
rezonanciás transzfer mechanizmus valószínűsíthető.

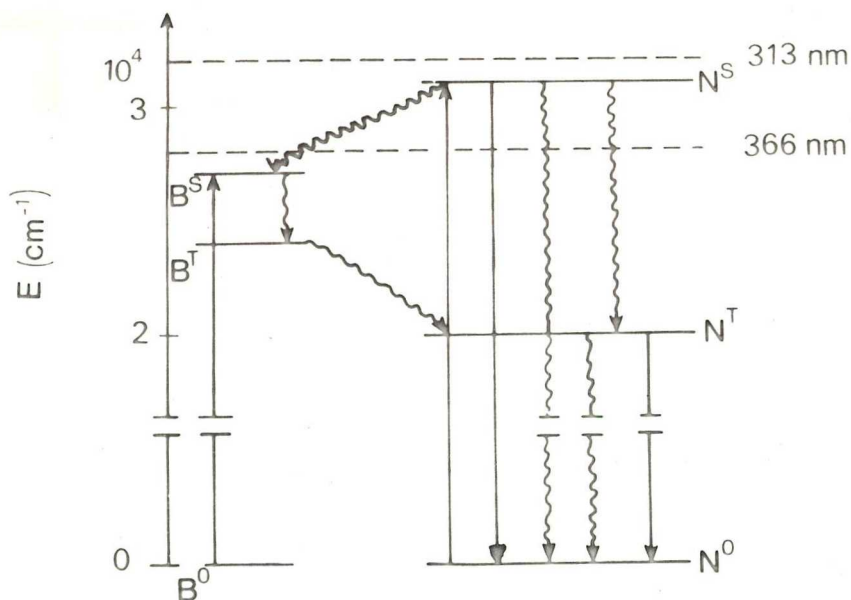
Triplett és szingulett energiaátadás egyaránt észlelhe-
tő a 4-/1-naftil-metil/ benzofenon rendszerben [8].



4- (1-NAFTILMETIL) BENZOFENON

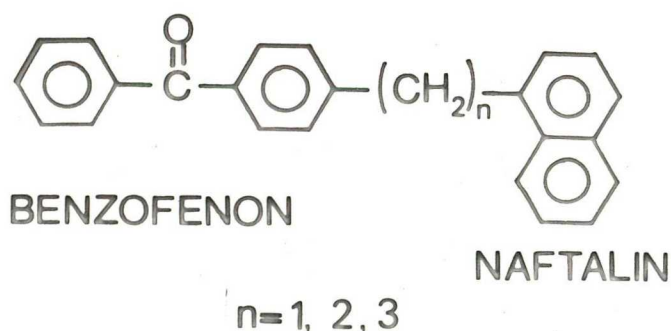
Ennek a bikromofornak az abszorpciós spektruma közelítőleg megegyezik az 1-metil-naftalin és a 4-metilbenzofenon ekvimoláris keverékének szinképével.

Az ET mechanizmus elemzését Leermakers és munkatársai a diénekre /pl. piperilénre/ gyakorolt izomerizációs hatás segítségével végezték el. A piperilén cisz-transz izomerizációs aránya a szenzibilizátor triplett állapotának energiájától függ; a bikromoforral szenzibilizált reakció esetén a cisz-transz arány 2,03; a benzofenonnal 1,30; a naftalin-nal 2,18. Ebből arra a következtetésre jutottak, hogy az energiaátadás a piperilénre csak a naftalin rész triplett energiaszintjéről történhetett, még abban az esetben is, ha csak a benzofenon rész volt gerjesztve.



A bikromofor molekulán belüli /intramolekuláris!/ ET lépései:

A benzofenon rész gerjesztődik a S_1 -re, ezt hatásos intersystem-crossing követi a benzofenon rész triplett szintjére és innen a naftalin rész triplett szintjére adódik át az energia. Ezzel egyezésben a bikromofor foszforeszcencia spektruma szinte azonos a metil-naftalinéval. A benzofenon szingulett szintjéről történő ET nem lehetséges, mert a naftalin első gerjesztett állapotú szingulett szintje jóval a benzofenoné fölött van. Viszont ha a naftalin abszorpciós sávjában gerjesztjük a bikromofort, nagy hatásfoku szingulett ET történhet a naftalinról a benzofenon részre. A komponensek, a bikromofor, és a bikromofor hidroxilszármazékának fluoreszcencia vizsgálata alapján feltehetően a következő sorrendben zajlik le az energiaátadás: a naftalin rész szingulett szintjéről a benzofenon szingulett szintjére, ISC-gal annak triplett szintjére és onnan a naftalin triplett szintjére.

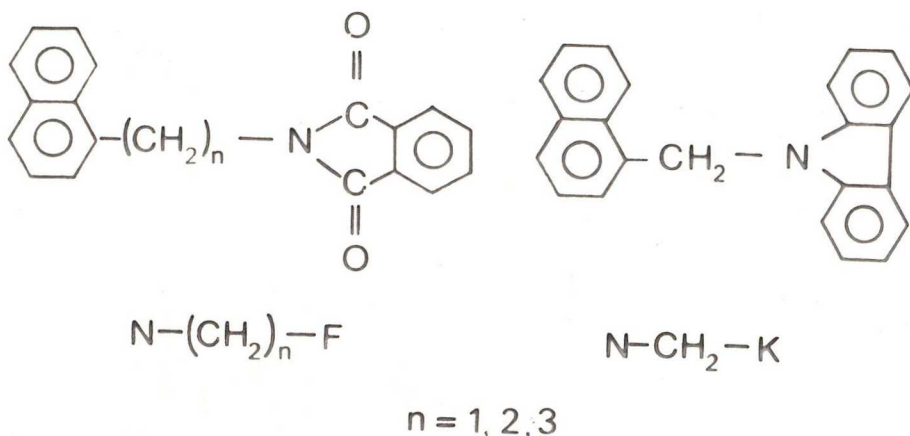


Ugyanennek és a két, ill. három metilén-csoporttal kibővitett vegyületnek a részletesebb vizsgálata szerint [9] a 4-metil-benzofenon és az 1-metil-naftalin ekvimoláris keverékének és az 1, 2, 3-mal jelzett - a továbbiakban az egyszerűség kedvéért a metilén-csoportok számával az egész bikromofort jelöljük - bikromoforok abszorpciós spektruma az előző szerzők véleményével ellentétben nem egyezik meg. A jelentős eltolódás szerintük a gerjesztett állapotú kromofor csoportok exciton kölcsönhatásának tulajdonítható. Az 1, 2, 3 vegyületek közül az 1 és 3 spektruma hasonló, a 2 hiperkrom eltolódást mutat; a különbségek valószínűleg a molekulák különböző geometriájával, a cisz-transz formák más-más arányával magyarázhatók. 366 nm-es fénnel gerjesztve az ekvimoláris keveréket csak a 4-metil-benzofenon foszforeszcenciáját mutatja, 1, 2, és 3 pedig az 1-metil-naftalinnal szinte azonos foszforeszcenciát ad, és nem észlelhető a benzofenon rész foszforeszcenciája még erre kedvező feltételek mellett sem. 313 nm-es gerjesztésnél a naftalin részről származó fluoreszcencia megfigyelhető, ez 1-nél gyenge, 2 és 3 esetében erősebb, de lényegesen gyengébb, mint a kromoforok ekvimoláris keverékében. Tehát az előzőekben részletesen tárgyalt mechanizmus lényege: a 366 nm hullámhosszu fénnel való gerjesztés a benzofenon rész szingulett állapotára vezet, hatásos sugárzás nélküli átmenet történik a benzofenon triplett szintjére, és ezt 100 %-os hatásfoku ET követi a naftalin triplett szintjére. A diének izomerizációs vizsgálatával kimutatták, hogy a triplett szintek közötti ET gyakorisága mind a három kromofornál ugyanaz, közel 10^{10} s^{-1} . A szerzők szerint a vizsgált bikromofor molekulák

triplett-triplett energiaátadása nem Förster-tipusu, mert a dipól-dipól kölcsönhatáshoz a molekuláknak sokkal távolabb kellene lenniük. A molekula két része centrumának távolsága 1 nm körüli érték, így ET-nél főként a kicserélődési kölcsönhatás játszhat szerepet. Mivel az energiaátadás gyakorisága nem függ a CH_2 -csoportok számától, a lánc nem vehet részt az energia átadásában. Az intramolekuláris szingulett ET $\lambda_g = 313 \text{ nm}$ / a naftalin rész legalacsonyabb gerjesztett szingulett állapotából a benzofenon rész szingulett állapotába történik, magas, de nem 100 %-os hatásfokkal. A szingulett-szingulett átadás gyakorisága sokkal kisebb $/10^7\text{-}10^8 \text{ s}^{-1}/$, mint a triplett szintek közöttié, és hasonló a naftalin fluoreszcenciájának gyakoriságához. A Förster-féle elméletből 1 nm-es kromofortávolság esetén származtatható gyakoriság sokkal nagyobb, mint a kísérletileg tapasztalt érték, tehát a szingulett-szingulett energiaátadás mechanizmusa sem lehet dipól-dipól kölcsönhatás. Kicserélődési kölcsönhatás esetén pedig 100 %-os hatásfokúnak kellene lennie ennek az energiaátadásnak, ugyanugy, mint a triplettek közötti ET-nél. A szerzők az 1, 2, 3 bikromofor eltérő fluoreszcencia spektrumát sem tudták megmagyarázni.

A következőkben tárgyalásra kerülő rendszerekben a donor molekula a naftalin, az akceptor a ftalimid, ill. a karbazol, egy vagy több metilén-csoporttal összekötve [10].

Az abszorpciós spektrumokat 77 K-en mérték. Ezen az alacsony hőmérsékleten az $\text{N-CH}_2\text{-F}$ molekula szinképe kissé megváltozott a különálló molekulák szinképéhez képest, az $\text{N-CH}_2\text{-F}$ molekuláé nem. Az $\text{N-CH}_2\text{-F}$ molekula spektruma a nagyobb hullámhosszaknál



mutat eltérést a komponensek spektrumának összegétől, itt egy új abszorpciós sáv jelenik meg. A ftalimid első gerjesztett állapota $n \rightarrow \pi^*$ átmenet eredménye, nincs megfigyelhető fluoreszcenciája. Az $N-CH_2-F$ molekula a naftalin részéről nem mutat fluoreszcenciát, viszont egy, az új abszorpciós sávnak megfelelő új fluoreszcencia sáv jelenik meg. Az új sáv megjelenését a szerzők töltéstranszferrel magyarázzák. Az $N-CH_2-K$ molekula fluoreszcencia szinképét összehasonlítva a komponensek ekvimoláris keverékének szinképével látható, hogy a naftalin rész által abszorbeált fényt a karbazol rész emittálja, a spektrum azonos a karbazoléval. Ebben az esetben szingulett-szingulett ET történik.

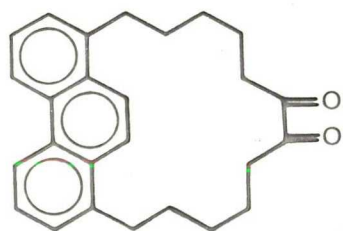
A $N-CH_2-K$ foszforeszcencia spektrumában csak a naftalin foszforeszcenciája figyelhető meg, pedig a karbazol foszforeszcenciája az ekvimoláris keverékben sokkal intenzívebb. Itt az energiaátadás fordított, mint a szingulett szintek esetén; a karbazol triplett szintjéről a naftalin triplett szintjére

történik. $N-CH_2-K$ teljes lumineszcencia spektruma tehát a karbazol fluoereszcenciájából, és a naftalin foszforeszcenciájából tevődik össze. A szerzők szerint energiaátadás csak a naftalin rész szingulett szintjéről a karbazol rész szingulett szintjére, és fordítva a karbazol triplett szintjéről a naftalin triplett szintjére jöhet létre, de sohasem a különböző multiplicitású állapotok között.

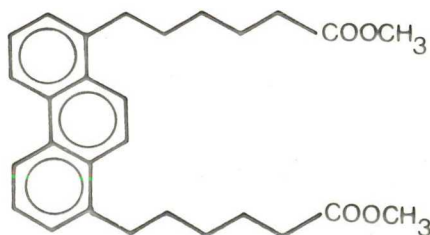
A $N-CH_2-F$ foszforeszcencia spektruma ugyanugy jön létre mint a fenti vegyületnél; csak a naftalin-rész foszforeszcenciája jelenik meg, méghozzá intenzitásban kb. kétszerese az egyedül álló 1-metilnaftalin molekuláénak. A $N-CH_2-F$ molekulában a molekulacentrumok közötti távolságnak modell alapján becsült értéke 0,5 nm. Ez a molekula nem merev, több konformáció alakulhat ki, ha a donor és akceptor rész különböző távolságba kerül.

Mindkét molekula esetében az energiaátadás mechanizmusában a komplexképződést tartják meghatározónak.

A [11, 12, 13]-ban leírt fenantrénből és biacetilből álló bikromofor molekula az eddigiektől eltérő tulajdonságot mutat.

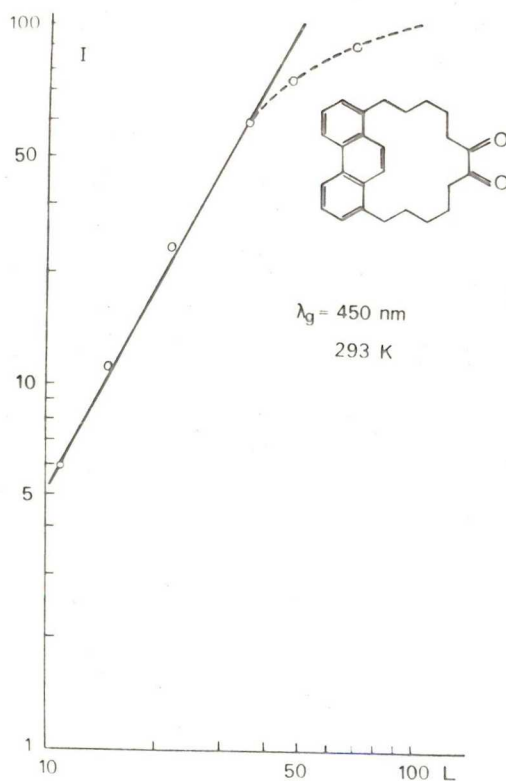
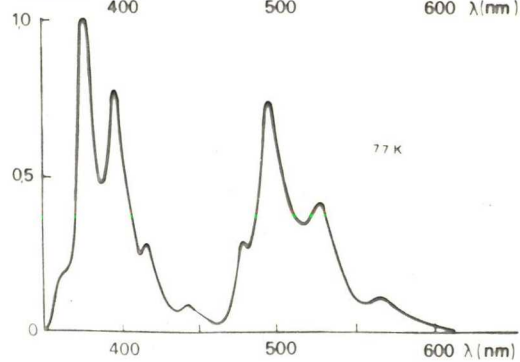
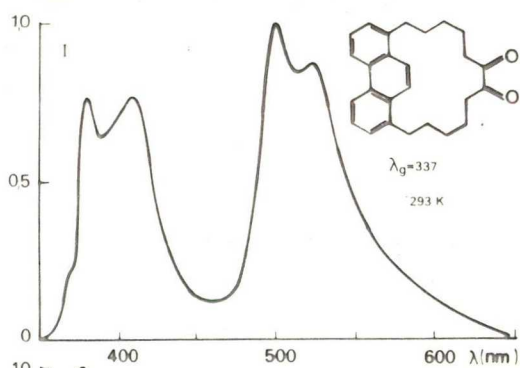
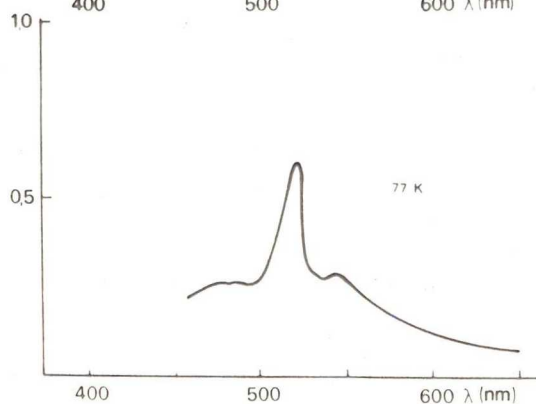
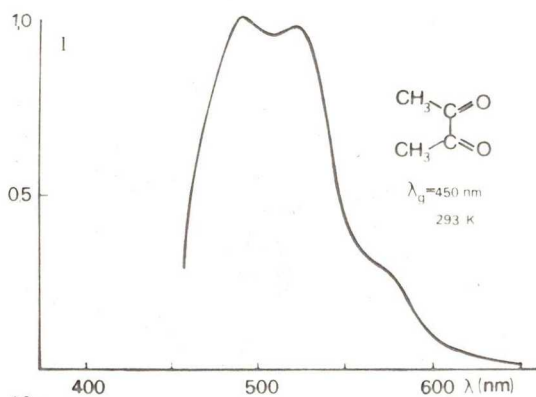
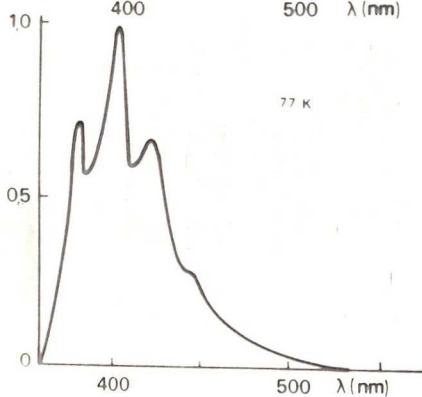
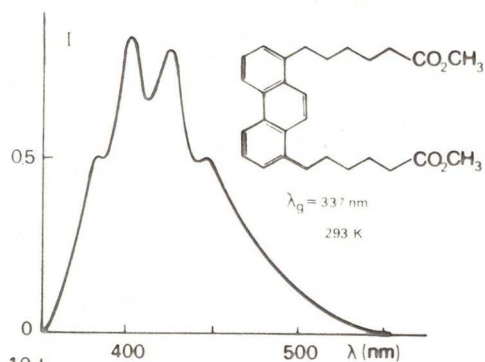


18 (6,7'-DIOXODODEKA
METILÉN)-FENANTRÉN



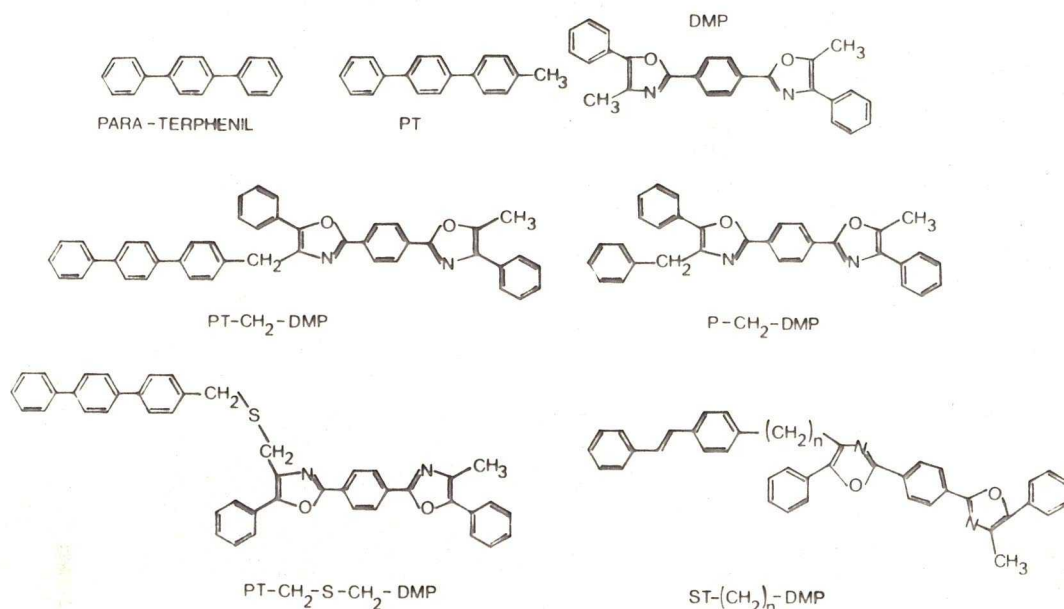
FENANTREN





Bár az abszorpciós spektruma a két kromofor abszorpciós spektrumának összege - a 340 nm-nél lévő sáv a fenantrénhez, a 450 nm-es sáv a biacetilhez tartozik - a donor /fenantrén/ gerjesztésekor / $\lambda_g = 337$ nm/ mindkét kromofor emissziója megfigyelhető. A bikromoforban a fenantrén rész élettartama 10 ns, míg a különálló fenantrén molekuláé 60 ns. Ez jelzi a molekulán belüli energiaátadási folyamat végbemenetelét. A donor és akceptor rész távolsága 0,6 nm körüli; a szerzők szerint az intramolekuláris ET mechanizmusa Dexter típusú kicserélődési kölcsönhatás. A biacetil /akceptor/ sávjában történő / $\lambda_g = 450$ nm/ nagy energiájú gerjesztés hatására a fenantrén rész /donor/ fluoreszcenciája is megjelenik az akceptoré mellett, és intenzitása kezdetben a gerjesztő intenzitás négyzetes függvénye, majd telítésbe megy a nagy intenzitásnál. Ebből arra lehet következtetni, hogy a biacetil rész két fotonos abszorpcióval magasan gerjesztett állapotot ér el, és részben átadja a gerjesztési energiát a fenantrén résznek, megfordítva az előzőekben tapasztalt donor-akceptor kapcsolatot. /A fenantrén fluoreszcencia intenzitása hasonló körülmények között nem mutat telítést./

Az utóbbi években több, ugyancsak metilén-lánccal összekapcsolt bikromofor vegyületet állítottak elő a flash-lámpával gerjesztett festéklézerek hatásfokának növelésére. Ilyenek a paraterfenil és a dimetil-POPOP, valamint a stilbén és a dimetil-POPOP összekapcsolásával előállított vegyületek.

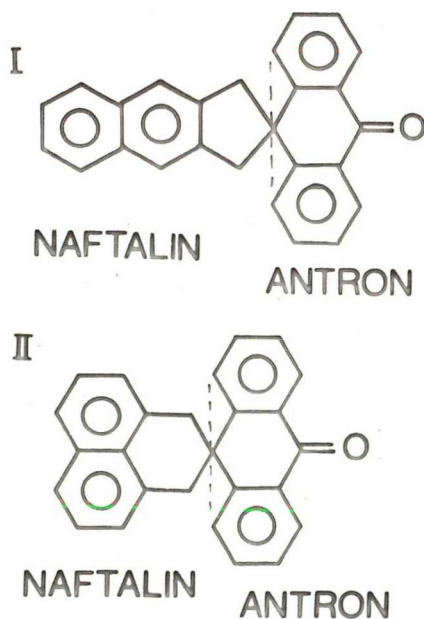


A 260 - 300 nm hullámhossztartományban abszorbeáló PT és a 320 - 400 nm tartományban elnyelő DMP metilén-csoporttal, ill. CH₂-S-CH₂-lánccal való összekötése jelentősen megnövelte az abszorpciós sáv szélességét és a PT rész /donor/ által abszorbeált energiát nagyon rövid idő /kevesebb mint 10⁻¹² s/ alatt a DMP átveszi. Irodalmi adatok [14, 15, 16, 17, 18] szerint a kromoforok közti távolság nem lehet 1,2 nm-nél nagyobb, mégis az energiaátadás mechanizmusát Förster-típusúnak tartják. A festéklézer hatásfokának jelentős növelését érték el azáltal, hogy a DMP-hez transz-stilbén molekulát kapcsolnak, mely megakadályozza a DMP triplett szintjének feltöltődését, és így a lézer hatásfokának csökkenését. Jobb lett a donor és akceptor közti spektrális átfedés is. Vizsgálataik szerint a stilbén triplett energiaszintje $E_T = 17\,130\text{ cm}^{-1}$, jóval alacsonyabb, mint a DMP-é $E_T = 23\,000\text{ cm}^{-1}$, így köz-

tük hatásos triplett-triplett energiaátadás történik. A DMP és a transz-stilbén közti gyors triplett energiaátadás valószínűleg kicserélődési kölcsönhatás formájában történik. A PT-CH₂-DMP, és a PT-CH₂-S-CH₂-DMP bikromoforok lumineszcencia jellemzőit később saját méréseink alapján ismertetjük.

Az eddigiekben olyan bikromoforokkal foglalkoztunk, amelyekben a két kromofort CH₂-lánc kapcsolta össze. Kitűnt, hogy a CH₂-csoportok szerepének megítélése nem egyértelmű; egyes szerzők szerint az ET hatásfoka független a CH₂-lánc hosszától, mások /Breen és Keller/ komplexképződést tapasztaltak nagyobb számú CH₂-csoport esetén.

A továbbiakban az olyan bikromoforokra vonatkozó vizsgálatokat tekintjük át, amelyekben a két kromofort nem CH₂-lánc, hanem többnyire valamilyen merev váz kapcsolja össze, meghatározva ezzel egymáshoz való irányítottságukat.



Keller [20] naftalint és antront tartalmazó rendszereket vizsgált, melyekben a két kromofort spiroszénatom kapcsolja össze, úgy, hogy egymásra merőleges síkban legyenek.

Az ábrák szerinti molekulák úgy képzelendők el, hogy ha a naftalin-molekula az ábra síkjában fekszik, az antron-rész olyan síkban helyezkedik el, amelynek a rajz síkjával való metszésvonala a szaggatott egyenes. Mindkét bikromofor abszorpciós spektruma nagyon jól egyezik az alkotórészek spektrumainak összegével. A fluoreszcencia vizsgálatát 77 K-en végezték; sem I-nek, sem II-nek nem volt észrevehető fluoreszcenciája, annak ellenére, hogy a különálló naftalinnál ez mérhető. Ebből szingulett-szingulett energiaátadásra következtettek a naftalinról az antronra. A foszforeszcencia szinképet mindkét anyagnál egyformán a naftalin spiroszénatomot tartalmazó származékának foszforeszcenciájával egyezőnek találták, így a foszforeszcenciát a naftalinrésznek tulajdonították. A naftalin foszforeszcencia hatásfoka 0,4, a bikromoforé 0,3, tehát a triplett szintek közötti transzfer során kicsiny a veszteség.

A szerzők szerint a dipól-dipól csatolás nem jöhet létre ilyen mély hőmérsékleten /csak a legalacsonyabb vibrációs szint betöltött/, magasabb hőmérsékleten pedig nagyon gyenge, mert az átmeneti vektorok merőlegesek egymásra. Ezért sem a szingulett, sem a triplett szintek közötti energiaátadás nem tekinthető dipól-dipól kölcsönhatásnak. Valószínűbbnek tartják az orientációtól való függetlensége miatt a kicserélődési mechanizmust.

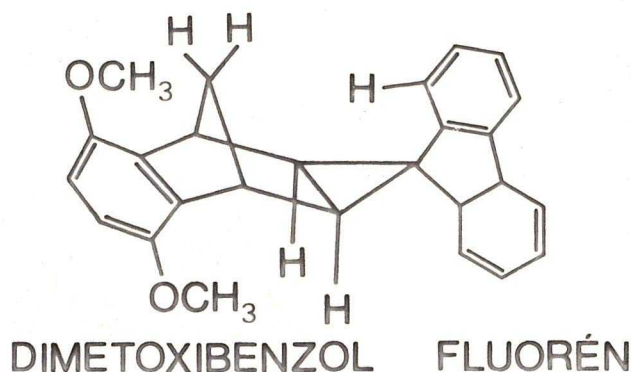
A benzofenon $\rightarrow$ naftalin és a karbazol $\rightarrow$ naftalin rendszerek további vizsgálatához a kromoforokat egy szteroid váz két

végéhez [21, 22] rögzítették. Így a molekulák távolságát 1,4 - 1,5 nm-re növelték. Az előzőekben részletesen tárgyaltuk az ilyen rendszerek energiaátadását, röviden: a szingulették közti ET-nél a donor a naftalin, az akceptor a benzofenon, ill. a karbazol, a tripletteknél éppen fordítva.

A szingulett átadási mechanizmus itt a Förster-egyenlet alapján számolt távolságokból dipól-dipól rezonanciás kölcsönhatásnak adódott. A triplett szintek közti energiaátadás gyakorisága a benzofenon-szteroid-naftalin rendszerre 25 s^{-1} , a másik vegyületre $0,04 \text{ s}^{-1}$. Ez a három nagyságrendnyi különbség megegyezik a donorok, nevezetesen a benzofenon és a karbazol triplett állapotbeli élettartamának különbségével. A triplett transzfer mechanizmus nem Förster-tipusu, de kicserélődési kölcsönhatás sem feltételezhető. A szerzők véleménye szerint az összekötő szteroid-hid vagy esetleg az oldószer részt vehet a triplett energiaátadásban.

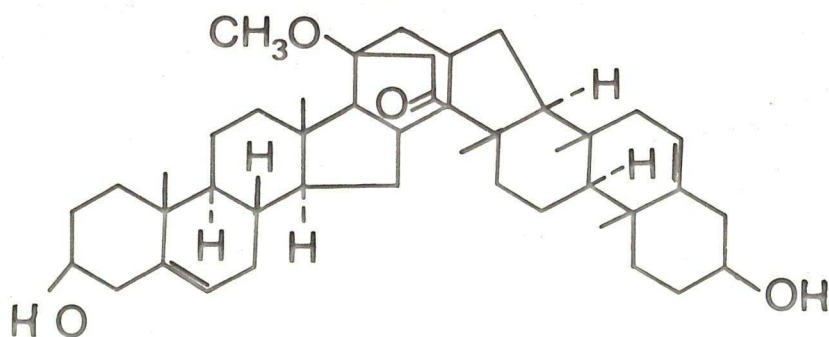
Filipescu és DeMember [23, 24] a szintén egymásra merőleges π -rendszerekből álló fluorén-dimetoxibenzol bikromofort vizsgálták. Először mind a szingulett, mind a triplett szintek közötti energiaátadás lehetőségét kizárták, későbbi cikkükben azonban a diketon részről a fluorénre történő triplett energiaátadásról számoltak be.

Lamola [25] is vizsgálta a fluorén-dimetoxibenzolt; szerint a bikromoforban nagyon hatásos szingulett energiaátadás történik a dimetoxibenzolról a fluorénre, a triplett átadás viszont eleve kizárható a gyors szingulett transzfer miatt. Véleménye szerint Filipescuék rossz modell vegyületeket használtak a különálló donor és akceptor vegyületre, és azok szín-



képe alapján téves következtetésre jutottak.

Biszteroiddal rögzített donor-akceptor rendszert tárgyal-
tak Latt és munkatársai [26].



A vegyület: p-metoxi-fenilacetyl-biszteroid-l-naftoil

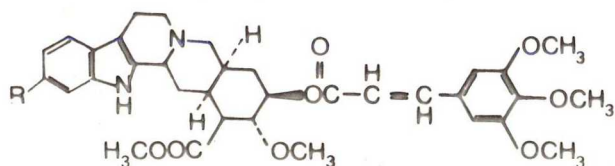
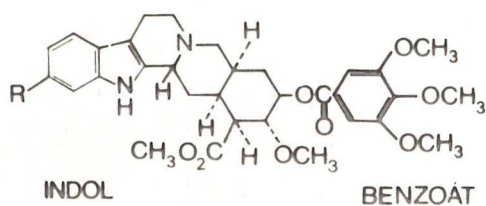
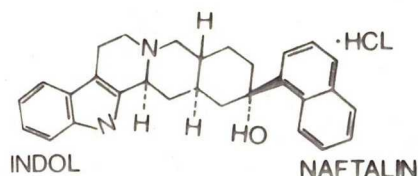
D A

B vegyület: $\underbrace{1\text{-naftoil}}_D\text{-biszteroid-}\underbrace{\text{antracén-9-karbonil}}_A$

A biszteroid a donor és akceptor részeket egymástól kb. 2 nm távolságra választja el. Az összekötő biszteroid két végén lévő OH-csoporthoz csatlakozik a két molekula.

Az abszorpciós spektrumokat additívnak találták; a donor emissziós és az akceptor abszorpciós spektruma átfedik egymást. A Förster-egyenletből és a molekula-modellből számolt kromofor távolságok az A vegyület esetében nagyon jó egyezést mutatnak /2,13, ill. 2,18 nm/, a B-nél /1,67, ill. 2,15 nm/, az eltérés okát abban látják, hogy az antracén-rész és a biszteroid között a van der Waals kölcsönhatás bizonyos konformációkban erősebb, exciton transzfer is lehetséges. Végeredményben, a szerzők megállapítása szerint ezekben a vegyületekben az energiaátadás mechanizmusa Förster-féle rezonancias kölcsönhatás; hozzátevé, hogy B esetében kis mértékű exciton transzfer sem zárható ki. Az eddig áttekintett vegyületek közül a biszteroiddal összekötött A vegyület esetében állapították meg, hogy az energiaátadás mechanizmusa egyértelműen Förster-típusú.

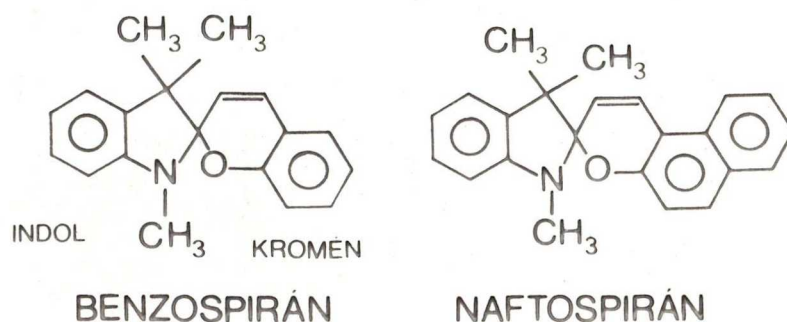
Indol-alkaloidákkal foglalkoztak Rauh és munkatársai [27]: A bikromofor vegyületek abszorpciós spektruma a kromoforok spektrumának összege. Az emissziós spektrumokból, melyek csak az akceptor molekulák fluoreszcenciájából állnak, hatásos /majdnem 100%-os/ szingulett szintek közötti energiaátadásra lehet következtetni. /Triplett szintek közötti ET energetikai okokból nem lehetséges./ A telített hattu gyűrűkkel összekötött kromoforok 1 - 1,2 nm távolságban helyezkednek el, ez alapján a szerzők Dexter-féle kicserélődési mechanizmusra gondoltak. A Förster-egyenletből számolt távolságok a κ^2 orientációs faktor bizonyos értékeinél jó egyezést adtak a tapasztalati értékek-



kel. Tehát megfelelő konformációknál, amikor a molekulák ele-
gendően nagy távolságba kerülhetnek a dipól-dipól rezonanciás
energiaátadás is létrejön.

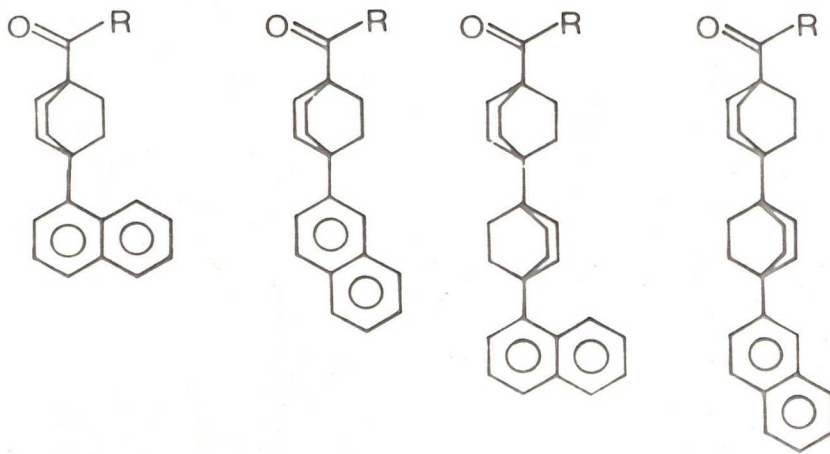
Későbbi cikkükben [28] beszámoltak arról, hogy az α -naftilyohim-
bol és a reserpin esetében mérték a polarizációfokot különböző
viszkozitásoknál. Ezek az eredmények is alátámasztották a
dipól-dipól kölcsönhatás szerepét abban az esetben, ha a rela-
tive alacsonyabb viszkozitású oldatban a donor és akceptor
kedvező konformációba kerül, más esetekben a kicserélődési
kölcsönhatás a domináns.

Benzo- és naftospirospirán származékok tanulmányozásánál [29] az alapvegyületek fluoreszcenciájának nagymértékű függését tapasztalták a szubsztituensek minőségétől.

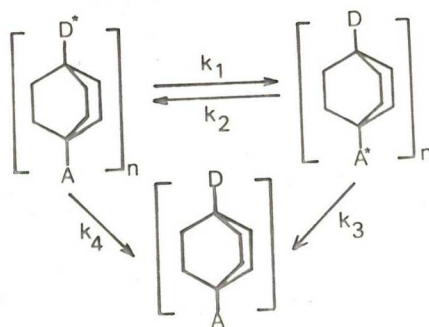


A benzospirospirán származékoknál néhány esetben /pl.: Cl, H, C₂H₅ szubsztituensek/ a kromén rész n, π^* triplett állapotáról eredő foszforeszcenciát; máskor /pl. NO₂ szubsztituens/ az indolin rész π, π^* állapotáról származó foszforeszcenciát figyeltek meg. A naftospirospirán bikromofornál a kromén részről ered a fluoreszcencia. Ennek, a szubsztituensek jellegétől függő viselkedésnek bizonyos fotokémiai folyamatok befolyásolásánál van jelentősége.

Zimmermann és munkatársai [30] számos olyan vegyületben vizsgálták az energiaátadást, melyek merev, rudszerű egy, vagy két biciklooktán molekula két végéhez kötött kromoforokból álltak. Donorként α - és β -naftilt, akceptorként acetilt, benzoilt, és ciklohexakarbonilt használtak. Az egy biciklooktánt tartalma-



zó molekuláknál kettős fluoreszcenciát figyeltek meg, a donor gerjesztése emissziót eredményezett mind a donorról, mind az akceptorról. Az energiaátadás mechanizmusa a következő sémával szemléltethető:



Az átmeneti gyakoriságok tanulmányozásából kiderült, hogy az energiaátadás a naftalin-acetil és a naftalin-ciklohexa-karbonil rendszerek egy biciklooktán molekulával összekötött változatánál megfordítható; felcserélődik a donor-akceptor szerep. A naftalin-benzoil egy ruddal és a naftalin-acetil két ruddal összekötött változatánál viszont az energiaátadás egyirányú: a naftalinról a benzoilra, ill. az acetilra.

/Az elsőként említett reakciók kb. 2 kcal/mol energiát igényelnek, a benzoilt tartalmazó rendszernél 11 kcal/mol-t./

A naftilcsoportok szingulett élettartamának csökkenéséből szingulett energiaátadásra következtettek, ami a β -helyzetű naftalint tartalmazó rendszereknél sokkal gyorsabb volt, mint az α -helyzetűnél. Ugy találták, hogy az átmeneti gyakoriság nem arányos fordítottan a donor-akceptor közti távolság hatodik hatványával - mint dipól-dipól kölcsönhatás esetén lenne -, sem a távolság nyolcadik hatványával, ha dipól-kvadrupól kölcsönhatást feltételeznénk. Az α -naftilt tartalmazó bikromoforokra végzett számítások alapján az átmeneti gyakoriság közelítőleg exponenciálisan függ a kromoforok távolságától, ez a kicserélődési kölcsönhatás létrejöttét igazolja. A konformációk kialakulásának függvényében vizsgálva a κ^2 orientációs faktort, megállapítható, hogy az α -naftilt tartalmazó rendszerek κ^2 -e erősen változik, a β -naftilok esetében nem olyan kifejezett a változás, viszont mindig legalább kétszeres az orientációs faktor értéke, mint az α -helyzetben. A szerzők szerint ezekben a rendszerekben a rövid hatótávolságú Dexter-féle kicserélődési mechanizmus az uralkodó, de megfelelő konformációknál dipól-dipól kölcsönhatás is szerepet játszhat.

A fentiekben tárgyalt bikromofor molekulák metilcsoporttal összekötött változatainál tehát megállapítható, hogy az energiaátadás gyakorisága nem függ a metilcsoportok számától, de a lánc hossza nagy mértékben befolyásolja az átadási mechanizmus fajtáját. A kromoforokat összekapcsoló metilcsoport lehetővé teszi a molekulák elfordulását gerjesztett állapotban is; az egy-két metilcsoporttal kapcsolódó vegyületek között általában a kicserélődési kölcsönhatás az uralkodó, hosszabb lánc esetén nagyobb a Förster-féle rezonanciás energiaátadás vagy a komplexképződés valószínűsége. A merev váz - vagy rudszerű molekulák két végére kötött kromoforok irányitottsága többnyire rögzített, helyzetük nem változik meg a gerjesztés hatására. Egyértelműen csak a Förster-féle rezonanciás kölcsönhatással végbemenő energiaátadási mechanizmust a biszteroiddal összekapcsolt bikromoforoknál találtak [26], ahol a kromoforok egymástól való távolsága 1,8 - 2,1 nm. Ennél kisebb távolságban lévő festék molekulák közti energiaátadás egymásra merőleges síkban fekvő molekuláknál is főleg kicserélődési kölcsönhatással történik.



2. A FLUORESzcENCIA-JELLEMZŐK KAPCSOLATA

Amint azt a bevezetésben említettük, ezen dolgozat egyik célkitűzése annak megállapítása, hogy az "egyszerű" /pl. xan-tén-típusu/ fluoreszkáló vegyületek oldatainak fluoreszcencia-jellemzői között fennálló összefüggések - szimmetria-reláció, Sztjepanov-összefüggés, Strickler-Berg-formula - milyen mértékben teljesülnek a bikromoforok fluoreszcencia-jellemzőire. Ezért ebben a fejezetben röviden tárgyaljuk az említett összefüggéseket, különösképpen azok teljesülésének feltételeit.

2.1. A szimmetria-szabály és a Sztjepanov-féle összefüggés

A fluoreszcencia-jellemzők között fennálló, legrégebben ismert összefüggés a tükörszimmetria törvény, amelynek első megfogalmazása [31]: A rezgésszám ν függvényeként ábrázolt abszorpciós és emissziós szinkép $\epsilon(\nu)$, ill. $f_q(\nu)$ a metszéspontjukból a rezgésszám tengelyére huzott merőlegesre vonatkozólag tükörszimmetriát mutat. A tükörszimmetria törvénye két törvényszerűség teljesülését kívánja meg:

1/ az abszorpciós és emissziós szinképekben a rezgésszám tükörszimmetriáját,

2/ a megfelelő szinképrészekhez tartozó abszorpció és emisszió intenzitásának tükörszimmetriáját.

Később Blohincev pontosította ezt a törvényt: az $\epsilon(\nu)/\nu$ és az $f_q(\nu)/\nu^3$ függvények tengelyesen szimmetrikusak a metszéspontjukra, és a tükörszimmetria-frekvencia ν_0 megegyezik a 0-0 átmenetekhez tartozó tiszta elektronátmeneti frekvenciával. A tükörszimmetria kialakulásának feltételei: az abszorp-

ciós és emissziós sávokhoz tartozó, gerjesztett- és alap állapotokhoz rendelhető energiaszint szerkezete azonos legyen, a molekulák eloszlása az alap és gerjesztett vibrációs szinteken megegyezzen és a megfelelő rendszámú átmeneti gyakoriságok arányosak legyenek. Ha egy anyagra fennáll a tükrörszimmetria törvény, akkor az azt jelenti, hogy a gerjesztett és alapállapot potenciálgörbéi hasonlóak, és így átmenetkor a belső molekuláris kölcsönhatás erői változatlanok maradnak.

Sztyepanov viszonylag egyszerű összefüggést kapott az abszorpciós és emissziós spektrum kapcsolatára. Meggondolásai szerint, ha az oldat gerjesztett állapotú molekulái az oldat T hőmérsékletének megfelelő egyensúlyi eloszlást mutatnak és az alapállapot alnívói közötti optikai átmenetek elhanyagolhatóak, akkor

$$\frac{f_g(\nu)}{\epsilon(\nu)} = D\nu^2 e^{-h\nu/kT}, \quad (2.1)$$

ahol D a frekvenciától független mennyiség, h a Planck, k a Boltzmann-állandó, T a környezet hőmérséklete. Ez az összefüggés azonban nem általános érvényű; a kísérleti tapasztalatok szükségessé tették a formula felülvizsgálatát.

2.2. A tiszta elektronátmeneti frekvencia meghatározása

Az abszorpciós és a fluoreszcencia szinképek ismeretében az $S_0 \rightarrow S_1$ átmenethez tartozó frekvencia meghatározható. A tiszta elektronátmeneti frekvencia kiszámítására az intézetünkben Dombi, Ketskemény és Kozma [32] által közölt módszert alkalmaztuk. A Blohincev-féle tükrörszimmetria reláció és a módosított Sztyepanov-összefüggés alapján származtathatók a

$\varphi_i(\nu)$ függvények:

$$\begin{aligned}\varphi_1(\nu) &= \epsilon(\nu) \Phi(\nu) \nu^{-1} e^{-h\nu/2kT}, \\ \varphi_2(\nu) &= f_q(\nu) \nu^{-3} e^{h\nu/2kT}.\end{aligned}\quad (2.2)$$

Az abszorpciós és emissziós spektrumok segítségével megadott $\varphi_i(\nu)$ függvényeknek a tiszta elektronátmeneti frekvenciánál van szélsőérték helyük. Általában az ilyen módon meghatározott ν_0 -k között csak kis eltérés van. Az eljárás nagy előnye, hogy bármelyik spektrum - vagy csak az abszorpciós, vagy csak az emissziós spektrum - ismeretében a tiszta elektronátmeneti frekvencia pontos értékét kaphatjuk meg.

2.3. A természetes csillapodási idő meghatározása a módosított Nyeporent-egyenlet alapján

A Sztjepanov-féle összefüggés pontosítása lehetővé teszi a csillapodási idő meghatározását a fluoreszkáló oldat abszorpciós és emissziós spektruma alapján. Először Nyeporent, majd Ketskemény [2] módosította az összefüggést, mert a vizsgálatok szerint a formula nem áll fenn a kisebb frekvenciák tartományában. A következő, szigorú feltételeknek kell teljesülniük ahhoz, hogy alkalmazható legyen az összefüggés:

- 1, - egy olyan optikailag izotróp oldatot tekintünk, amely csak egy fluoreszkáló anyag molekuláit tartalmazza oldott állapotban,
- 2, - az oldat abszorpciója a Lambert-Bouguer törvényt követi,
- 3, - a fény abszorpciója a vizsgált spektrumtartományban teljesen az oldott anyag molekuláira vezethető vissza,

- 4, - a gerjesztett állapotról feltételezzük, hogy ebből az alapállapotba való spontán átmenetek gyakorisága több nagyságrenddel kisebb, mint a gerjesztett állapot alnívói között végbemenőké,
- 5, - termodinamikai egyensúly esetén érvényes a mikroszkópikus reverzibilitás elve,
- 6, - az oldat valamely dV térfogatelemében $1s$ alatt bekövetkező gerjesztési folyamatok száma α''_v -vel, a gerjesztéssel nem járóké α'_v -vel arányos /az arányossági tényező közös/; jelentős mértékben csak az α''_v abszorpciós koefficienssel jellemzett elnyelés vezet az oldat gerjesztéséhez,
- 7, - a fluoreszcencia-emisszió folyamatait a gerjesztett állapot alnívóiról az alapállapot alnívóira való spontán emissziós átmenetek képezik,
- 8, - a gerjesztett állapot alnívóin stacionárius gerjesztés esetén egy $\text{konst} \cdot p(E) \cdot e^{-E/kT}$ alakú függvény szerint oszlanak el a gerjesztett molekulák,
- 9, - az oldott molekulák energiája az elektronenergiából és a vibrációs energiából tevődik össze,
- 10, - az abszorpciós és emissziós spektrum tükörszimmetrikus.

Tehát ha teljesülnek a fenti feltételek, érvényes a módosított Nyeporent-féle formula; amelyből származtatható a következő, a természetes csillapodási idő τ_{ON} számítására alkalmas formula:

$$\frac{1}{\tau_{ON}} = \frac{8\pi \cdot 2,303 \cdot 10^3}{c^2 \cdot N_A} \cdot n^2 \cdot \nu^2 \cdot \frac{\Phi(\nu)}{\Phi_0} \cdot \frac{\varepsilon(\nu)}{\varepsilon_q(\nu)} \cdot e^{\frac{-h(\nu-\nu_0)}{kT}} \quad (2.3)$$

A fenti egyenlet a $v = \frac{c}{\lambda}$ helyettesítéssel ilyen alakú lesz:

$$\frac{1}{\tau_{ON}} = 2,380 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \frac{\Phi(\lambda)}{\Phi_0} \cdot \frac{\epsilon(\lambda)}{\lambda^4 f_q(\lambda)} \cdot e^{\frac{-hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)} \quad (2.4)$$

Az összefüggésekben n az oldat törésmutatója, N_A az Avogadro-féle szám, c a fénysebesség.

2.4. A Strickler-Berg egyenlet

A τ_0 más módon való meghatározására Strickler és Berg vezettek le egy összefüggést [33]. Olyan, nagyszámu festékmolekulát tartalmazó oldatot tekintettek, melyben az oldószer abszorpciója elhanyagolható. Feltették még, hogy a translációhoz és a rotációhoz tartozó hullámfüggvények nem befolyásolják az elektronállapotok hullámfüggvényeit; mindegyik vibrációs állapot egyszerű, és az elektronszintek közötti átmenetek során nem változik meg a magkonfiguráció. Alkalmazva a Born-Oppenheimer-féle közelítést, hosszadalmas levezetés után a következő eredményre jutottak:

$$\frac{1}{\tau_0} = T \cdot n^2 \cdot \langle v^{-3} \rangle^{-1} \int_0^\infty \frac{\epsilon(v)}{v} dv, \quad (2.5)$$

ahol a $T = \frac{8\pi \cdot 2,303 \cdot 10^3}{c \cdot N_A}$; a $\langle v^{-3} \rangle = \frac{\int f_q(v) dv}{\int f_q(v) v^{-3} dv}$; n az oldat törésmutatója. Ha bármelyik állapot degenerált, a jobb oldalt szorozni kell q_e/q_u -val, ahol q a degenerációs fokot jelenti.

Birks és Dyson [34] megmutatták, hogy az alap- és gerjesztett állapotú magkonfiguráció változatlanságának feltétele megegyezik a Blohincev-féle tükörszimmetria szabály érvényességé-

nek feltételével. De a tükörszimmetria olyan kis magkonfiguráció-változás esetén is megbomlik, amelyre még a Strickler-Berg-egyenlet jó eredményt ad. Módosították a fenti egyenletet a törésmutató figyelembevételével.

(2.5.) egyenlet $v = \frac{c}{\lambda}$ helyettesítéssel a következő alakú lesz:

$$\frac{1}{\tau_0} = T' \cdot n^2 \frac{\int_q^f \epsilon(\lambda) d\lambda}{\int_q^f \epsilon(\lambda) \lambda d\lambda} \cdot \int_0^\infty \frac{\epsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda, \quad (2.6)$$

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

A tükörszimmetria-törvény teljesülése esetén a (2.6) ekvivalens a Förster által megadott formulával: [3]

$$\frac{1}{\tau_0} = T' \cdot n^2 \cdot \int_0^\infty \left(\frac{2}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right)^3 \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \epsilon(\lambda) d\lambda, \quad (2.7)$$

ahol λ_0 a tükörszimmetria-frekvenciának megfelelő hullámhossz.

2.5. A fluoreszcencia polarizációja

Oldatok fluoreszcenciája általában parciálisan poláros, függetlenül attól, hogy polarizált vagy természetes fénnel gerjesztettük az oldatot. A fluoreszcencia polarizáció foka:

$$p^0 = \frac{I_p}{I_p + I_t}, \quad (2.8)$$

ahol I_p a poláros fény intenzitása, és I_t a természetes fény intenzitása, p^0 pozitív törésszám, amely megmutatja, hogy a nyaláb hányadrésze **lineárisan poláros fény**. A p^0 általában a gerjesztő fény hullámhosszának, az oldat viszkozitásának növelésével, az észlelési hullámhossz, a koncentráció, a hőmérséklet és a csillapodási idő csökkentésével nő. A p^0 függ a mérés kö-

rülményeitől is; a gerjesztés és a megfigyelés irányától, a gerjesztés polárosságától, stb., ezért p^0 nem tekinthető az oldatok lumineszcencia-jellemzőjének.

A lumineszcencia polarizációs fokát a

$$p = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.9)$$

egyenlettel definiáljuk, ahol I_1 , ill. I_2 az oldat valamely térfogateleméből kibocsátott, és a lineárisan poláros gerjesztő fényel párhuzamos irányban észlelt fluoreszcencia fénynek a gerjesztő fény elektromos vektorával párhuzamos, ill. merőleges komponensének intenzitását jelenti. A polarizációs fok ezen definíció alapján negatív is lehet, ha a fluoreszcencia fény fő rezgésiránya merőleges a lineárisan poláros gerjesztő fényére.

Jablonski a polarizációs fok helyett az emissziós anizotrópia bevezetését javasolta [35] a molekulák jellemzésére:

$$r = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + 2I_2} = -\frac{I_1 - I_2}{I} \quad (2.10)$$

I_1 és I_2 jelentése ugyanaz, mint fent, $I = I_1 + 2I_2$ a teljes lumineszcencia fényintenzitást jelöli.

Az emisszió anizotrópiája és a polarizációs fok kapcsolatára fennáll:

$$r = \frac{2p}{3-p}, \quad p = \frac{3r}{2+r} \quad (2.11)$$

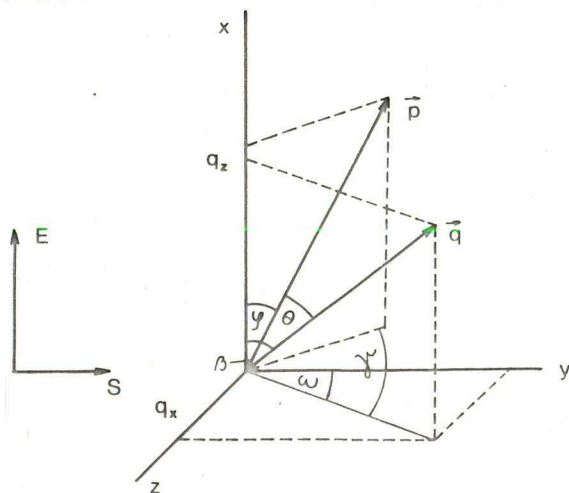
A polarizációs foknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függését a polarizációs szinkép adja meg. A polarizációs szinkép kísérleti meghatározásának pontosabb módszerét Ketskémety és munkatársai [36] dolgozták ki; eredményeik [37] a polarizációs szinkép lépcsős szerkezetét mutatták. Jól értelmezhető

kapcsolatot találtak az abszorpciós és a polarizációs spektrumok között.

Sokáig a polarizációs fokot függetlennek találták a megfigyelési hullámhossztól; a kísérleti feltételek pontosítása lehetővé tette annak vizsgálatát, hogy a polarizációs fok függ attól, hogy milyen hullámhossznál végezzük a megfigyelést. A polarizációs foknak az észlelési hullámhossztól való függését megadó függvény a polarizált szinkép. A polarizált és a polarizációs szinkép - az abszorpciós és emissziós szinképhez hasonlóan - egy bizonyos frekvenciára nézve tükörszimmetriát mutat [38].

A lumineszcencia polarizációjának csökkenésére vezető jelenségek: a rotációs és a koncentrációs depolarizáció. A rotációs depolarizáció oka az, hogy az abszorpciós és emissziós folyamatok közötti időben a gerjesztett molekulák elfordulhatnak, e miatt a polarizációs fok csökken. Az oldatok polarizációs foka legtöbb esetben a koncentráció növelésével bizonyos koncentrációtól kezdve csökken; ennek oka a fotonemisszió nélküli energiavándorlási effektus, amely a gerjesztési energiának az elsődlegesen gerjesztett molekulákról gerjesztetlen, közeli, ugyanolyan molekulákra való átadását jelenti. A koncentráció és a viszkozitás optimális megválasztásával polarizáció csökkentő hatásuk kivédhető [39]. Az összes depolarizációra vezető tényező kiküszöbölése esetén az oldatok fluoreszcenciájának polarizációs foka csak a fluoreszcenciára képes részecskék anizotrópiájától és ezen részecskék összességének rendezettségétől függ. A molekulákat az abszorpció és emisszió szempontjából legtöbbször dipól oszcillátoroknak tekinthet-

jük, melyek irányai a kvantummechanikai tárgyalásmód szerint megfelelnek az alap- és gerjesztett állapot közötti átmeneti momentumok irányainak. Ljovsin kimutatta, hogy a poláros lumineszcencia esetében elegendő a molekuláris sugárzót lineáris oszcillátorként figyelembe venni, mivel sem cirkuláris, sem elliptikus polarizációt nem észleltek. Ha nyugalomban lévő, minden irányban egyenletesen elhelyezkedő, olyan lineáris oszcillátorokat gerjesztünk lineárisan poláros fénnel, amelyekben az abszorbeáló és emittáló oszcillátorok irány szerint egybe esnek, a [31]-ben részletezett számítások szerint a polarizációs fok értéke 0,5-nek adódik. Mivel a kísérletek során ilyen nagy polarizációs fokot nem mértek, feltették, hogy az abszorbeáló és emittáló dipólusok szöget zárnak be, vagy az abszorpció és az emisszió pillanata között bizonyos szöggel elfordulnak. A két eset ekvivalens, azonos összefüggést adnak a polároosság mértéke és az abszorbeáló és emittáló dipólusok által bezárt szög között. A fluoreszkáló molekulák emissziós anizotrópiája, ill. fluoreszcenciájának polarizációs foka és a molekulához rendelhető abszorpciós és emissziós oszcillátorok által bezárt Θ_0 szög kapcsolatának megértése céljából tekintsük a 2.1 ábrát:



2. 1. ábra



Tételezzük fel, hogy a vizsgált rendszer egy molekulájának abszorpciós és emissziós oszcillátora θ szöget zár be egymással, és legyen az abszorpciós oszcillátor x tengellyel bezárt szöge φ . Érje a rendszert y irányban terjedő, S foton-sűrűségű lineárisan poláros fény, amelynek elektromos térerősség vektora az x tengellyel párhuzamos. Annak valószínűsége, hogy egy molekula abszorbeál,

$$|\vec{p}|^2 = S\sigma_0 \cos^2 \phi, \quad (2.12)$$

és annak, hogy emittál,

$$|\vec{q}|^2 = \Phi |\vec{p}|^2, \quad (2.13)$$

ahol Φ a fluoreszcencia kvantumhatásfoka, σ_0 a molekula abszorpciós hatáskeresztmetszete. $\vec{p}$ és $\vec{q}$ az un. átmeneti vektorok. Továbbiakban Cehelnik gondolatmenetét követve [45] az egyes koordinátatengelyek irányában az emisszió valószínűsége

$$\begin{aligned} q_x^2 &= |\vec{q}|^2 \cos^2 \beta = S\sigma_0 \Phi \cos^2 \varphi \cos^2 \beta \\ q_y^2 &= |\vec{q}|^2 \sin^2 \beta \cos^2 \omega = S\sigma_0 \Phi \cos^2 \varphi \sin^2 \beta \cos^2 \omega \\ q_z^2 &= |\vec{q}|^2 \sin^2 \beta \sin^2 \omega = S\sigma_0 \Phi \cos^2 \varphi \sin^2 \beta \sin^2 \omega, \end{aligned} \quad (2.14)$$

ahol

$$\cos \beta = \cos \theta \cos \varphi + \sin \theta \sin \varphi \cos \gamma.$$

Oldatokban feltételezhető, hogy a vizsgált anyag molekulái rendezetlenek, azaz φ bármely értéket egyenlő valószínűséggel vesz fel. Ekkor célszerű egy molekula abszorpciójának és emissziójának valószínűsége helyett azok átlagértékét használni. A megfelelő trigonometrikus összefüggések felhasználásával és átlagszámítással viszonylag egyszerűen adódik, hogy

$$\begin{aligned} |\vec{p}|^2 &= 1/3 S\sigma_O \\ |\vec{q}|^2 &= 1/3 S\sigma_O \Phi \end{aligned} \quad (2.15.a)$$

$$\begin{aligned} \overline{q_x^2} &= 1/15 S\sigma_O \Phi (2 \overline{\cos^2 \theta} + 1) \\ \overline{q_y^2} &= \overline{q_z^2} = 1/15 S\sigma_O \Phi (2 - \overline{\cos^2 \theta}) \end{aligned} \quad (2.15.b)$$

Azért, hogy összekapcsoljuk ezeket az összefüggéseket a minta makroszkópikus tulajdonságaival, tekintsük a $dV = dx dy dz$ térfogatelemet, amely dN számú molekulát tartalmaz. A fotonfluxus ebben a térfogatelemben:

$$dF_O = S dx dz \quad (2.16)$$

az abszorbeált fotonfluxus:

$$dF_a = |\vec{p}|^2 dN = 1/3 S\sigma_O dN = dF_O (1/3) \sigma_O (dN/dV) dy. \quad (2.17)$$

Az analóg kifejezés a Beer-törvény alapján:

$$dF_a = dF_O \ln 10 \epsilon c dy \quad (2.18)$$

ahol ϵ a moláris abszorpciós koefficiens, c a koncentráció, ha dV -t cm^3 -ben mérjük a $dN/dV = cN/1000$ / N az Avogadro-szám/. Az oldott molekulák abszorpciós hatáskeresztmetszete:

$$\sigma = 1/3 \sigma_O = \left[\frac{1000 \cdot \ln 10}{N} \right] \epsilon \quad (2.19)$$

Hasonlóan az emissziós hatáskeresztmetszet:

$$\tau = \sigma \Phi = \left[\frac{1000 \cdot \ln 10}{N} \right] \epsilon \Phi. \quad (2.20)$$

Ennek felhasználásával a (2.15) egyenletek a következő alakban írhatók:

$$\overline{|\vec{p}|^2} = S\sigma \quad (2.21.a)$$

$$\overline{|\vec{q}|^2} = S\tau ,$$

$$\overline{q_x^2} = S\tau_{||} \quad (2.21.b)$$

ahol $\overline{q_y^2} = \overline{q_z^2} = S\tau_{\perp} ,$

$$\tau_{||} = \tau (2\cos^2\theta + 1) / 5$$

$$\tau_{\perp} = \tau (2 - \cos^2\theta) / 5 .$$

A molekulák emissziós anizotrópiájára 2.10 felhasználásával adódik, hogy

$$r = \frac{\tau_{||} - \tau_{\perp}}{\tau} = (3 \cos^2\theta - 1) / 5 \quad (2.22)$$

és

$$\tau_{||} = 1/3 \tau (1 + 2r)$$

$$\tau_{\perp} = 1/3 \tau (1 - r) . \quad (2.23)$$

Ha a véletlenszerűen orientált molekulák a gerjesztett állapot élettartama - az abszorpció és az emisszió közötti időtartam - alatt nem fordulhatnak el, akkor θ egyenlő θ_0 -lal, a molekulához rögzített abszorpciós és emissziós oszcillátor által bezárt szöggel. A θ_0 -hoz tartozó un. intrinsic emissziós anizotrópia:

$$r_0 = (3\cos^2\theta_0 - 1) / 5 , \quad (2.24)$$

ill. polarizációs szög, az un. határpolarizáció:

$$p_0 = \frac{3\cos^2\theta_0 - 1}{\cos^2\theta_0 + 3} . \quad (2.25)$$

Mivel θ_0 0° és 90° között változhat r_0 -ra, ill. p_0 -ra fennáll, hogy

$$\begin{aligned} -0,2 < r_0 < 0,4 \quad \text{ill.} \\ -\frac{1}{3} \leq p_0 \leq \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Igy tehát a polarizációs fok, az emissziós anizotrópia és az emittáló és abszorbeáló dipólusok közti θ_0 szög meghatározható. Mint azt már korábban említettük, a θ szög θ_0 -ból és a dipólusnak a fényelnyelés és fénykibocsátás időtartama alatti elfordulásából tevődik össze. Ez az elfordulás az oldószer hőmérsékletének csökkentésével és viszkozitásának növelésével befolyásolható. Az oldat polarizációs fokát különböző hőmérsékleten, különböző viszkozitás értékeknél mérve a Perrin-Ljovsin egyenlet alapján végtelen nagy viszkozitású oldatra való extrapolálással a határpolarizáció meghatározható:

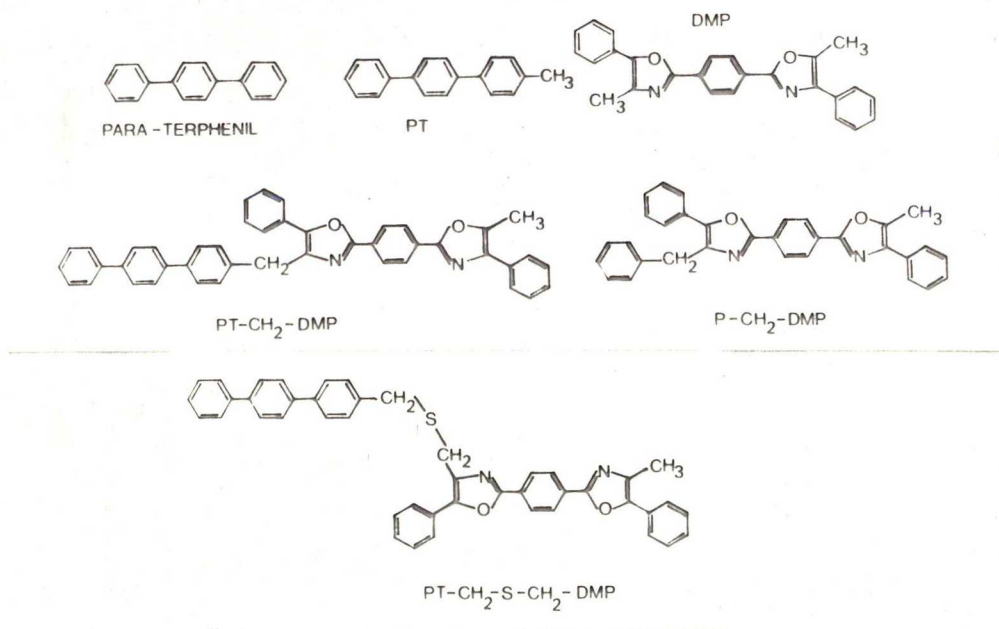
$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{TR\tau}{V\eta} \quad (2.27)$$

A határpolarizáció ismeretében (2.25) összefüggés felhasználásával a molekulák emissziós és abszorpciós oszcillátorainak egymáshoz viszonyított térbeli elhelyezkedésére következtethetünk.

3. AZ ALKALMAZOTT MÉRÉSI ELJÁRÁSOK, KISÉRLETI EREDMÉNYEK

3.1. A vizsgált anyagok

Az általunk tanulmányozott kétfajta bikromofor festéket és az azokat alkotó komponenseket a göttingeni Max-Planck Intézet Lézerfizikai Részlege bocsátotta rendelkezésünkre. A vegyületek szerkezeti képlete és jelölése az alábbi ábrán látható:



3.1. ábra

A paraterfenil, a 4 metil-paraterfenil és a p-fenilén-bis-/5-fenilén-4 metil-2 oxazol/ röviden a DMP CH₂, illetve CH₂-S-CH₂- csoporttal összekapcsolva alkotják a PT-CH₂-DMP és a PT-CH₂-S-CH₂-DMP jelölésű bikromoforokat. A P-CH₂-DMP akceptor-modellnek tekinthető vegyület.

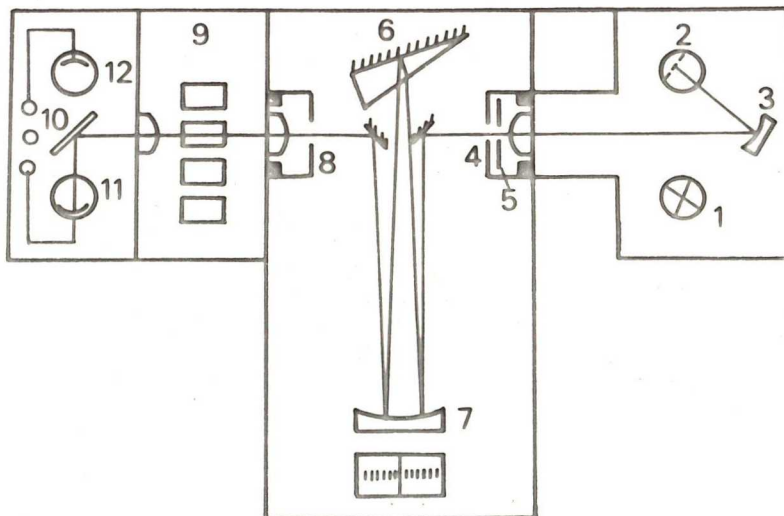
A festékek előállítását, tisztítását a göttingeni intézetben végezték. Mi oldószerként Reanal gyártmányu, a. lt. minőségű dioxánt, ciklohexánt és glicerín-metanol elegyet használtunk. A dioxánt alumínium-oxidon kromatografáltuk és utána

desztilláltuk. A glicerint aktiv szénen való derítés és vákuumdesztillálás után használtuk fel. A ciklohexánt Kieselgél-oszlopon áramoltattuk át. A metanol tisztasága megfelelő volt.

A tisztított oldószerek 250 - 260 nm feletti hullámhossztartományban nem abszorbeáltak.

3.2. Az abszorpciós és emissziós spektrumok meghatározása

A vizsgált anyagok abszorpciós spektrumát OPTON PMQ 3 spektrofotométeren mértük. A berendezés vázlatja az alábbi ábrán látható:

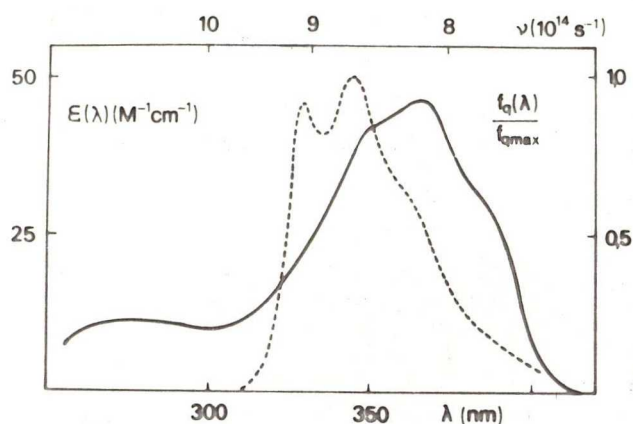


3.2. ábra

Az /1/ jelzésű H 30DS típusú deutériumlámpa a 180 nm - 325 nm-es, a /2/ jelű 30 W-os 6 V-os wolframszálas izzólámpa a 325 nm - 2500 nm-es hullámhossztartományba eső fény előállítására szolgál. Az alkalmazandó fényforrás egy elforgatható tükörrel /3/ választható ki. A monokromátor belépő rése /4/ mögötti rezgő-

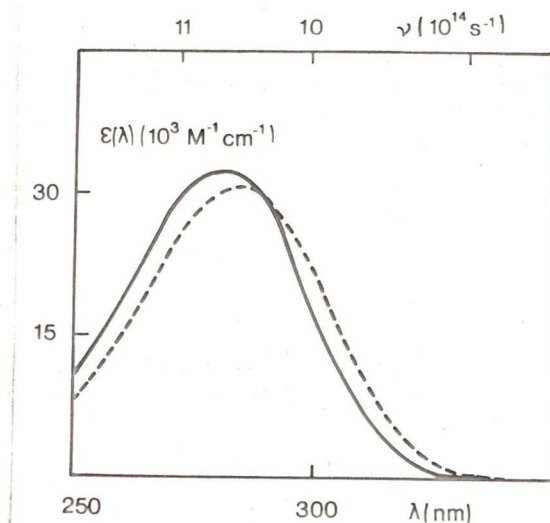


blende /5/ modulálja a fényt. A modulált fény először egy siktükörről, majd a 330 nm fókusztávolságu kollimátortükörről /7/ visszaverődve a 30° -os törőszögű, 2 cm bázishosszu, Littrow-elrendezésű kvarcprizmára /6/ jut. A beállított λ hullámhossztól és a kilépő rés /8/ szélességétől függő, $\lambda \pm \frac{1}{2}\Delta\lambda$ hullámhossztartományba eső fény lép ki a monokromátorból. A szórt fény kiküszöbölése a kilépő rés elé helyezhető szűrőkkel történik, így a szórt fény a kívánt hullámhosszú fény intenzitásának maximálisan 0,1 %-a lehet. A monokromatikus fénynyaláb a küvettatartóba /9/ jut, ahol egyszerre 4 küvetta helyezhető el. Az extinkciómérésnél először az oldószerrel töltött küvettát, majd a festék oldattal töltötetet toljuk a fényutba. Az oldószeren, ill. az oldaton áthaladó fény egy tükör /10/ segítségével állíthatóan, vagy egy RC IP 28 fotoelektronsokszorozóra /11/ - 180 nm - 800 nm-ig -, vagy egy PbS fotoellenállásra /12/ - 800 nm - 3000 nm tartományban - esik. Ennek fotoárama egy erősítő és logaritmusképző áramkörön áthaladva felerősödik és a két egymást követő jel eredményeként a digitális kijelzőn közvetlenül az extinkció értékét olvashatjuk le. Méréseink eredménye a következő ábrakon látható. Mindkét bikromofor vegyületben a donor-rész a paraterfenil, az akceptor-rész a dimetil-POPOP. A különálló donor vegyület emissziós és az akceptor vegyület abszorpciós spektrumának átfedése - mint az a 3.3. ábrán látható - elég nagy, tehát ez a két vegyület teljesíti az energiaátadás legfontosabb feltételét. A donor- és akceptor-részek modellezésére két-két vegyület is a rendelkezésünkre állott /3.1. ábra/. A paraterfenil és a 4-metil-paraterfenil abszorpciós



3.3. ábra

PT emissziós szinképe - - - -
DMP abszorpciós szinképe ———

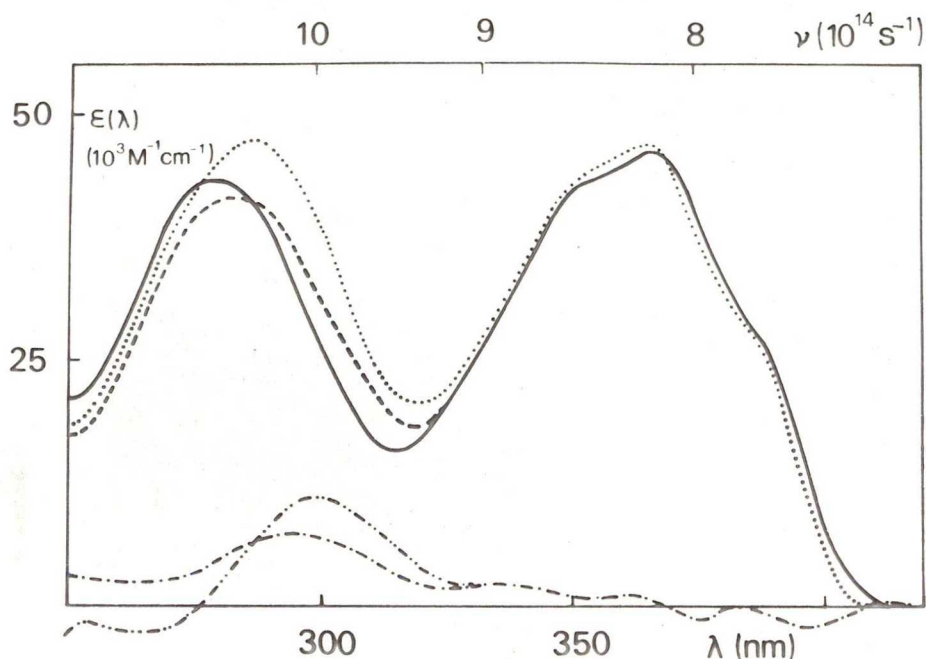


3.4. ábra

4-metilparaterfenil abszorpciós szinképe - - - -
paraterfenil abszorpciós szinképe ———

spektrumát a 3.4. ábrán hasonlítottuk össze. A metilcsoport hatására a spektrum 5 nm-rel a hosszabb hullámhosszak felé tolódik el. A következő két ábrán felrajzoltuk a két bikromofor abszorpciós spektrumát, a paraterfenil és a dimetil-POPOP, valamint a 4-metilparaterfenil és a dimetil-POPOP abszorpciójának összegét.

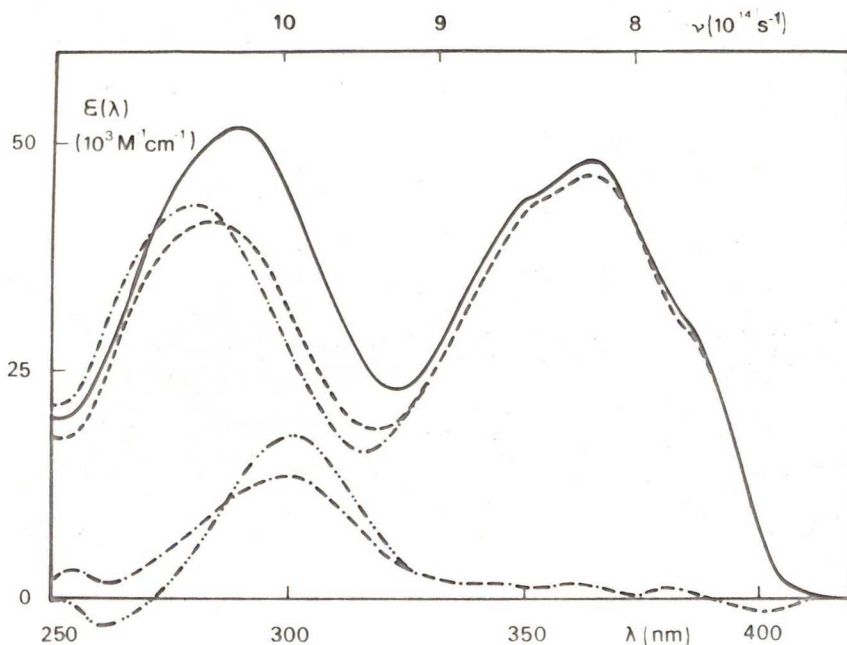
A bikromoforok első abszorpciós maximumához tartozó hullámhossz a 4-metilparaterfenilével egyezik meg a PT-CH₂-DMP esetében, ill. ahhoz van közelebb a CH₂-S-CH₂ csoporttal összekötött bikromofor esetén. Az összehasonlítás megkönnyítésére megadtuk a bikromoforok abszorpciós spektruma és a különálló kromoforok abszorpciós spektrum-összegének különbségét is; a különbség mindkét vegyületnél lényegesen kisebb akkor, ha a donort a



3.5. ábra

A PT-CH₂-DMP abszorpciós szinképe /oldószer dioxán/ :..... ,
 a 4-metilparaterfenil és a dimetil-POPOP abszorpciós szinképének
 összege:---, a paraterfenil és a dimetil-POPOP abszorpciós szin-
 képének összege:—, a PT-CH₂-DMP abszorpciós spektrumának és a
 4-metil-PT és dimetil-POPOP abszorpciója összegének a külön-
 b-sége:-.-, a PT-CH₂-DMP abszorpciós spektrumának és a paraterfe-
 nil és dimetil-POPOP abszorpciója összegének a különbsége:---.

4-metilparaterfenillel modellezzük. A bikromofor és az összeg-
 -spektrumok különbsége - melynek maximuma 300 nm körül van -
 egyértelműen jelzi, hogy sem a PT-CH₂-DMP, sem a PT-CH₂-S-CH₂-DMP
 abszorpciója nem additív a komponensek abszorpciójára nézve, és
 az eltérés a kéntartalmu vegyületeknél majdnem kétszer akkora,
 mint a PT-CH₂-DMP-nél.

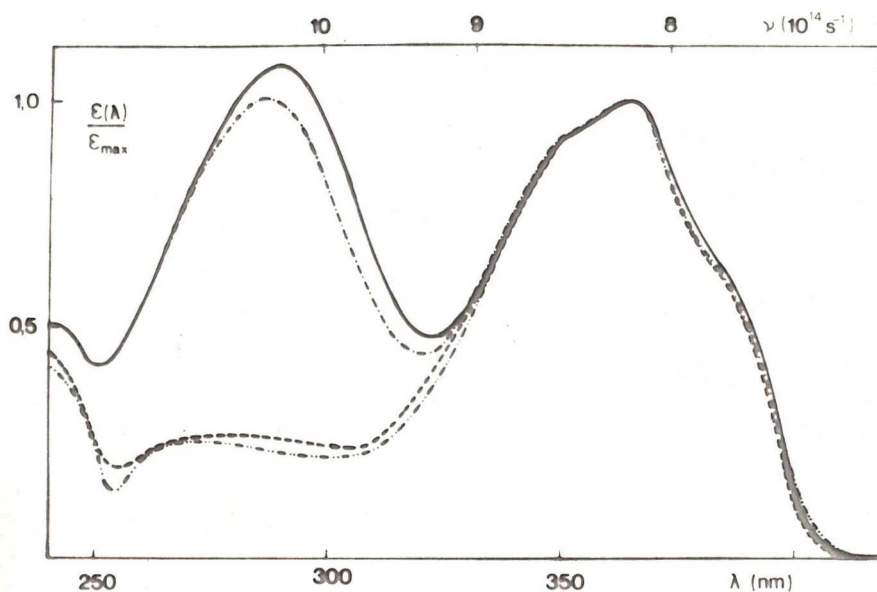


3. 6. ábra

A $\text{PT-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-DMP}$ abszorpciós szinképe /oldószer: dioxán/:———, a 4-metilparaterfenil és a dimetil-POPOP abszorpciós szinképének összege:---, a paraterfenil és a dimetil-POPOP abszorpciós szinképének összege:—·—·—, a bikromofor abszorpciós szinképének és a 4-metilparaterfenil és dimetil-POPOP abszorpciós spektruma összegének a különbsége:—·—·—, a bikromofor abszorpciós spektrumának és a paraterfenil és dimetil-POPOP abszorpciója összegének a különbsége :—·—·—·—.

Ha a DMP metilcsoportjának egyik hidrogénjét fenilcsoporttal helyettesítjük, a $\text{P-CH}_2\text{-DMP}$ vegyületet kapjuk. Abszorpciós spektrumának a DMP abszorpciós spektrumától való eltérése kis mértékű, mindössze 1 - 1,5 nm-nyi eltolódást mutat a rövidebb hullámhosszak felé, és így jobban egyezik a bikromo-

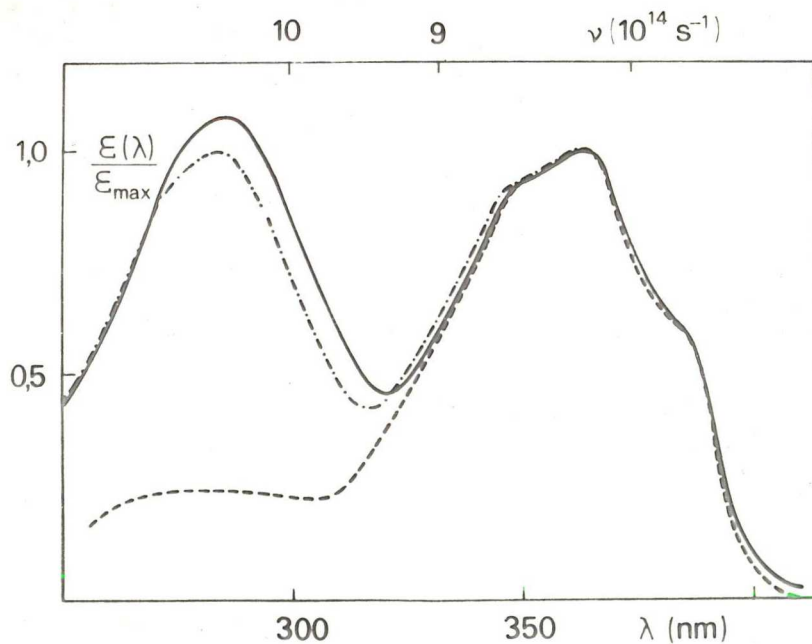
forok abszorpciós spektrumának az akceptorhoz tartozó részével, mint a DMP spektruma.



3. 7. ábra

Dioxánban oldott vegyületek abszorpciós szinképe

..... DMP; --- P-CH₂-DMP; -.-.- TP-CH₂-DMP; — TP-CH₂-S-CH₂-DMP



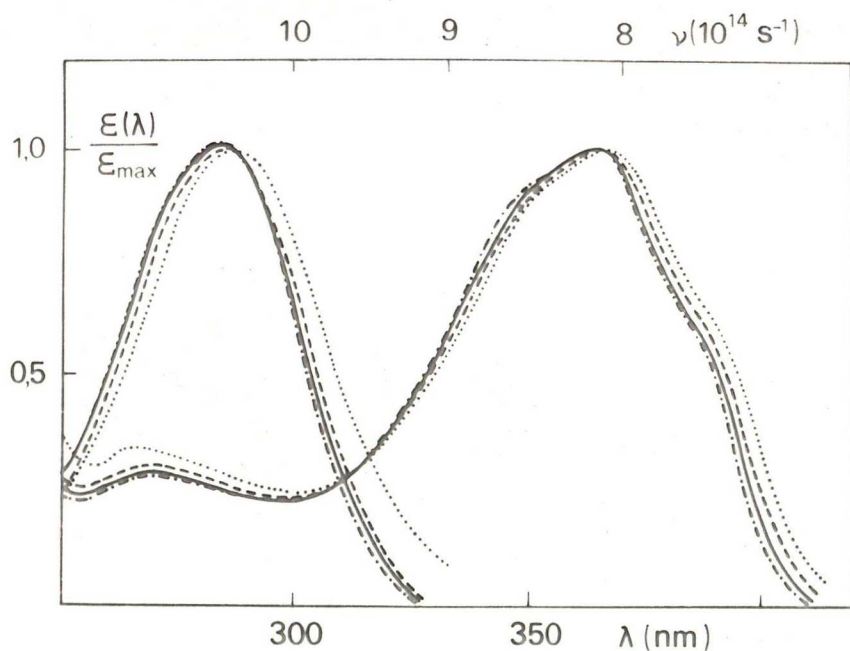
3. 8. ábra

Ciklohexánban oldott vegyületek abszorpciós szinképe

--- DMP; -.-.- TP-CH₂-DMP; — TP-CH₂-S-CH₂-DMP

A dioxánban és ciklohexánban oldott bikromoforok és az akceptor-vegyület abszorpciós szinképe a 3.7., 3.8. ábrán látható. A kéntartalmu vegyület abszorpciós képessége valamivel nagyobb, mint a $\text{PT-CH}_2\text{-DMP}$ -é az első maximumhelynél; és az egész szinképe kevésbé tolódik el a rövidebb hullámhosszak felé.

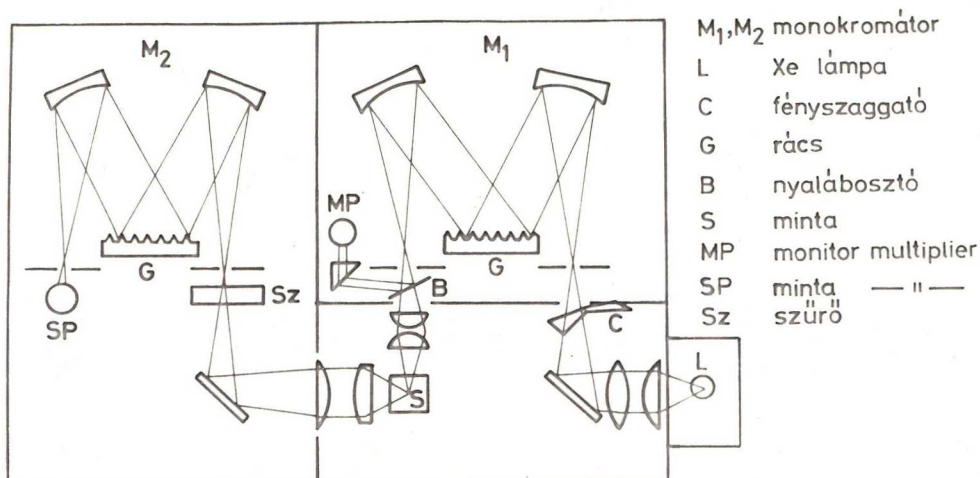
A különböző térfogatszázalékos glicerín-metanol elegyben mért abszorpciós spektrumokat a 3.9. ábra mutatja. Ebben az oldószerben csak a különálló kromoforokat sikerült feloldani; szinképük a nagyobb viszkozitású oldószerben az oldószerhatás következtében eltolódott a hosszabb hullámhosszak felé.



3. 9. ábra

A metilparaterfenil és a dimetil-POPOP abszorpciós szinképe a különböző térfogatszázalékos glicerín-metanol elegyben
- · - · - 10 % glic.; — 25 % glic.; - - - 50 % glic.; ····· 90 % glic;
/ill. 85 % glic. tartalmu elegy a DMP esetén/

Az emissziós spektrumokat Perkin Elmer MPF 44A fluoreszcencia spektrofotométeren vettük fel. A készülék vázlata a 3. 10 ábrán látható.



3. 10. ábra

A fényforrás 150 W-os xenonlámpa; a gerjesztésre szolgáló M_1 , és a lumineszcenciafény bontására szolgáló M_2 monokromátor is Czerny-Turner monokromátor, 1200 vonal/mm-es rácsokkal. A berendezés digitális hullámhossz-számlálóval van ellátva, melynek pontossága $\pm 0,3$ nm. A monokromátorok feloldóképessége 0,2 nm, a hullámhossztartomány 200 nm-től 1200 nm-ig terjed. Spektrális sáv szélességük 0,5 nm-től 20 nm-ig folyamatosan beállítható. A mintából a gerjesztés irányára merőlegesen kilépő lumineszcenciafény kerül megfigyelésre. A szórt fény megfelelő szűrő alkalmazásával kiküszöbölhető. A lumineszcenciafény az M_2 monokromátorra jut, amelynek hullámhossza fokozatosan, a beállított sebességeknek megfelelően léptethető és egy előre megadott időállandónak megfelelő ideig jut multiplierre.

200 - 950 nm-ig R 446F típusu, 900 - 1200 nm-ig R 406 típusu fotoelektronsokszorozó használatos. A fluoreszcenciás mérések-nél célszerű a megfigyelő rést a lehető legkisebbre, a gerjesztő oldalon lévő rést pedig nagyobbra választani, mert a fluo-

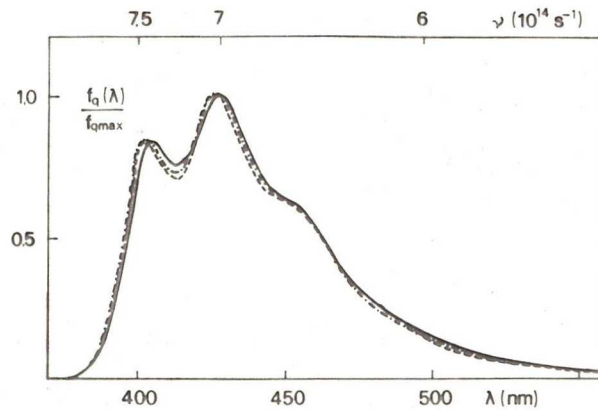
reszcencia spektrum kevésbé függ a gerjesztő fény hullámhosszától, míg az emissziónál a pontos mérésekhez a lehető legkisebb sávszélesség szükséges. Az X-Y íróval felrajzolt spektrum az ún. külső fluoreszcencia spektrum, amit korrigálni kell a multiplier és a monokromátorrendszer hullámhossztól függő spektrális érzékenysége és az oldatban létrejövő reabszorpcióra. A mi kísérleti körülményeink között a szekunder fluoreszcenciára való korrekció elhagyható volt. A valódi fluoreszcencia spektrum a mért adatokból a következőképpen számítható:

$$f_q(\lambda') d\lambda' = KI_f(\lambda') Q(\lambda') \frac{\beta}{1-e^{-\beta}} \quad , \quad (3.1)$$

ahol $I_f(\lambda')$ a közvetlenül mért fotoáram, $Q(\lambda')$ a készülék spektrális érzékenysége, $\beta = 2,303 \cdot \epsilon(\lambda') \cdot c \cdot l$, K pedig a normalizációs faktor.

A fluoreszcencia spektrumokat /3.11a, b, c, d, e, f ábra/ a PT abszorpciós maximumában, $\lambda_g = 290$ nm és a DMP abszorpciós maximumában, $\lambda_g = 365$ nm hullámhosszuságú fénnel határoztuk meg. A bikromofor molekulák a $\lambda_g = 365$ nm-es sugárzás hatására csak a DMP-résről származó emissziót adtak, mely a PT-CH₂-S-CH₂-DMP esetében szinte teljesen megegyezett a DMP emissziójával, a PT-CH₂-DMP és a P-CH₂-DMP molekuláknál alig észrevehető, kb. 1 nm-nyi eltolódást mutattak a rövidebb hullámhosszak felé, ha dioxán volt az oldószer /3.11.a ábra/. Ciklohexánban az ellenkező irányban néhány nm-es eltolódás és a spektrumok fokozott strukturáltsága volt megfigyelhető. A 3.11.c ábrán a PT-CH₂-S-CH₂-DMP ciklohexános oldatának emisszióját emeltük ki, mert ennél a vegyületnél tapasztaltuk a legjelentősebb hosszuhullámu eltolódást. A DMP-hez képest a vibrációs sávok itt kevésbé élesek. A P-CH₂-DMP emissziós spektruma megegyezik, a PT-CH₂-DMP-jé alig tér el a DMP emissziójától. A $\lambda_g = 290$ nm hullámhosszuságú fénnel ger-

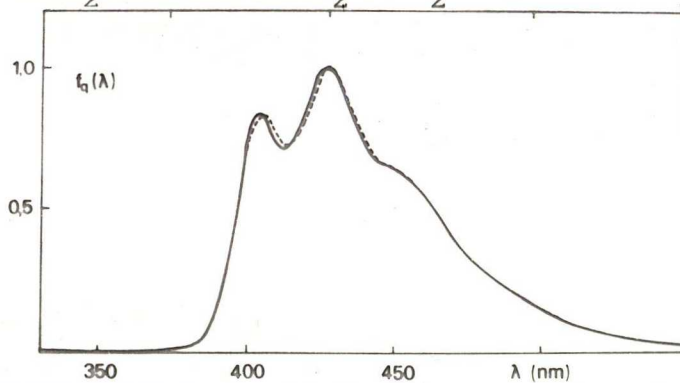
jesztve az oldatokat nem ilyen egyértelmű eredményeket kaptunk. Bár a DMP-rész emissziója itt is megjelenik és jól egyezik a különálló kromofor szinképével, ugyanakkor a PT-részeől származó emisszió is detektálható, melynek intenzitása a dioxánban 0,7, a ciklohexánban 1,5 %-a a DMP-rész maximális intenzitásának /3.11.b ábra/. Még jelentősebb PT-rész fluoreszcenciát tapasztaltunk a bikromoforokat dioxán-glicerín-metanol elegyében oldva /3.11.d ábra/. A különböző oldószerekben változó intenzitású emissziót nem lehet az esetleges PT szennyezésnek tulajdonítani, mert a festékek hatásfoka nem függ ilyen mértékben az oldószer anyagi minőségétől. A különböző térfogatszázalékos glicerín-metanol elegyben mért DMP fluoreszcencia - ugyanugy, mint az abszorpció - a nagyobb viszkozitású oldatban nagyobb mértékben tolódott el a hosszabb hullámhosszak felé /3.11.e ábra/. Általában a vizsgált vegyületek fluoreszcencia spektruma az oldószerektől függő strukturáltságot mutatott. Mint már említettük, a vibrációs sávok a ciklohexános oldatokban különültek el leginkább, dioxánban kevésbé, a glicerines elegyekben pedig szinte elmosódtak. Ezt a DMP példáján mutatjuk be a 3.11.f ábrán.



3.11.a ábra

Emissziós szinképek $\lambda_g = 365$ nm; oldószer: dioxán/

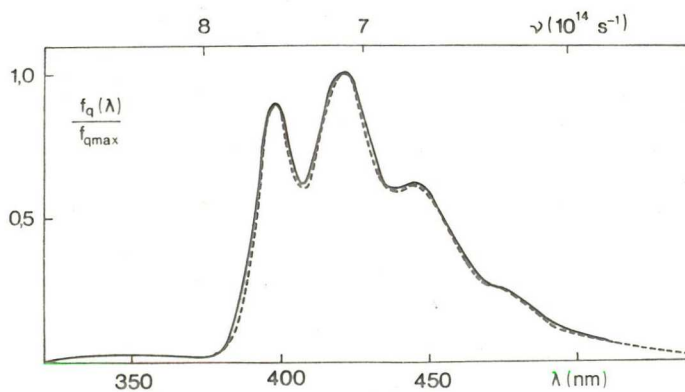
... DMP; - - - TP-CH₂-DMP; — TP-CH₂-S-CH₂-DMP; - - - P-CH₂-DMP



3.11.b ábra

Emissziós szinképek / $\lambda_g = 290$ nm; oldószer: dioxán/

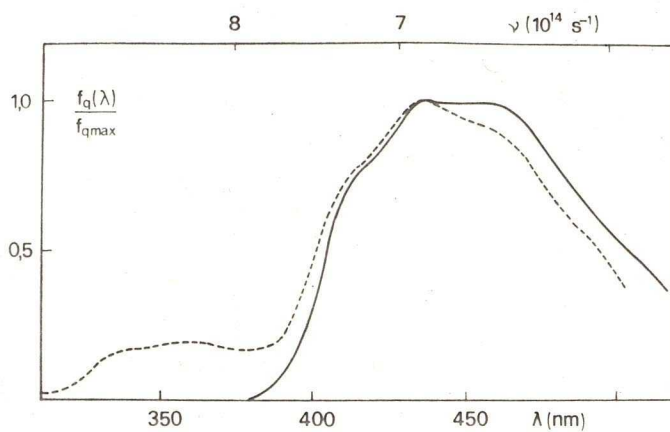
— TP-CH₂-DMP; - - - TP-CH₂-S-CH₂-DMP



3.11.c ábra

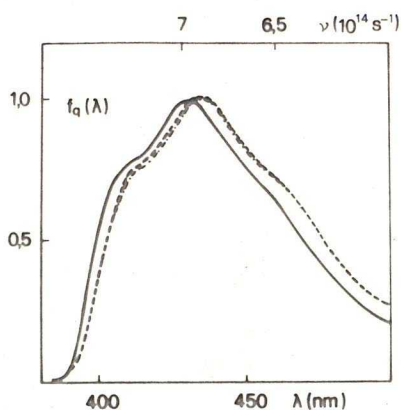
A TP-CH₂-S-CH₂-DMP emissziós szinképe /oldószer: ciklohexán/

— $\lambda_g = 290$ nm; - - - $\lambda_g = 365$ nm

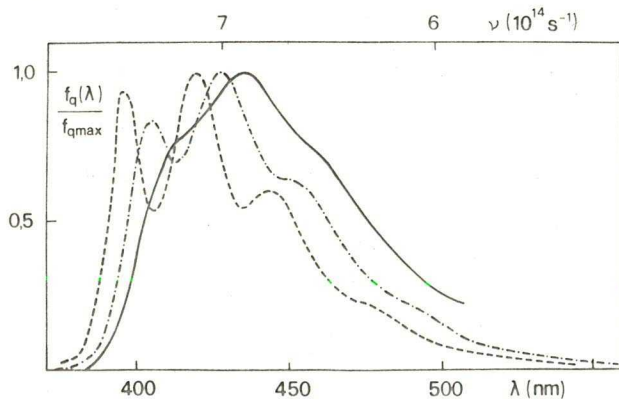


3.11.d ábra

A TP-CH₂-S-CH₂-DMP emissziós spektruma /oldószer: 60 % glicerín - 40 % MeOH/
 --- λ_g = 290 nm; — λ_g = 365 nm



DMP emissziós spektruma különböző térfogatszázalékos glicerín-MeOH elegyben
 — 10 %; - - - 50 %; - - - - 85 %
 /λ_g = 365 nm/

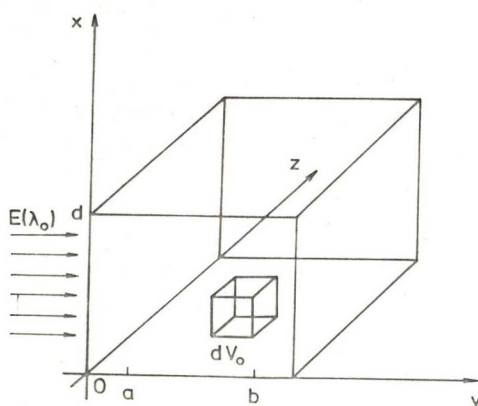


DMP emissziós spektruma /λ_g = 365 nm/
 - - - - dioxán; - - - ciklohexán; — 85 % glicerín

3.3. A kvantumhatásfok meghatározása

A vizsgált anyagok kvantumhatásfokát lényegében a Weber-Teale-féle módszerrel határoztuk meg. A méréseknél a megfigyelés és a gerjesztés iránya merőleges volt egymásra. Relatív mérést végeztünk, kvantumhatásfok standardként kinin-szulfát ln kénsavas oldatát használtuk, melynek hatásfoka 0,546 [41].

Ahhoz, hogy a fluoreszcencia intenzitásának koncentrációtól való függése lineáris és a szekunder lumineszcencia hatása elhanyagolható legyen a [42]-ben részletesen tárgyalt eljárást alkalmaztuk. Helyezzük el a d vastagságu, l szélességű mintát az alábbi ábrán látható módon:



3. 12 ábra

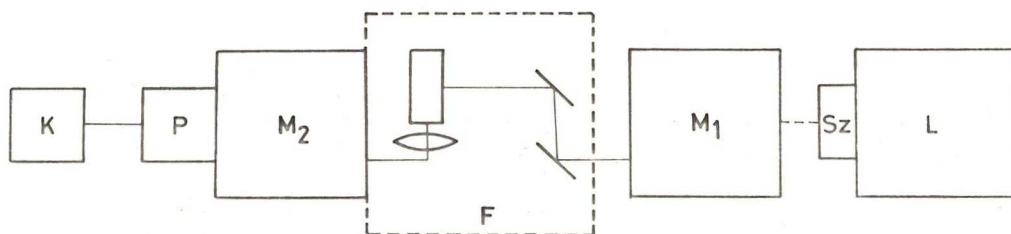
A polarizálatlan, homogén $E(\lambda_0)$ kvantumáramsűrűségű gerjesztő fény hatására a megfigyelés irányában kisugárzott lumineszcencia fény intenzitása:

$$I_f(\lambda) = \frac{2 \cdot \rho E(\lambda_0) R_\beta}{n^2 4\pi} \cdot e^{-\frac{(\alpha_a + \alpha_b)}{2}} \cdot \frac{\phi(\lambda_0) k(\lambda_0) f_q(\lambda)}{M(\lambda)} \quad (3.2)$$

ahol $I_f(\lambda)$ a mért lumineszcencia intenzitás, $M(\lambda)$ a detektor spektrális érzékenysége a megfigyelés hullámhosszán, $\phi(\lambda_0)$ a keresett hatásfok (λ_0) gerjesztő hullámhossznál, $f_q(\lambda)$ a normált kvantumspektrum, n az oldat törésmutatója, ρ a reflexiós veszteség /elvileg n függvénye/,

$$\alpha_a = 2,3 \cdot \epsilon(\lambda_0) \cdot c \cdot l_a, \alpha_b = 2,3 \cdot \epsilon(\lambda_0) \cdot c \cdot l_b, k(\lambda_0) = 2,3 \cdot \epsilon(\lambda_0) \cdot c, R_\beta = \frac{1 - e^{-\beta}}{\beta} \cdot d, \beta = k(\lambda) \cdot d.$$

Méréseinket Opton PMQ 3 spektrofotométeren végeztük, az elrendezés a 3.13 ábrán látható.



3. 13 ábra

L egy 500 W-os Xenon lámpát jelent, a lámpa fénye az Sz szűrőn keresztül jut az M_1 kvarcprizmás monokromátorba, majd az F-fel jelzett ZFM 4 típusu fluoreszcenciafeltétbe. A küvettatartó a gerjesztő fény irányára merőlegesen mozgatható, egyszerre 4 küvetta helyezhető el benne. A kilépő fény az M_2 monokromátor után



a P fotomultiplierre jut, a jel a K kijelző egységen jelenik meg. Azért, hogy a legkisebb résnél figyeljük meg, a kijelző egység legérzékenyebb erősítő fokozatát használtuk, mely a fotoáram ezerszeres felerősítését teszi lehetővé. Megfelelően kiválasztott koncentrációsorozat esetén megmértük a vizsgálandó oldatok és a kinin-szulfát fluoreszcencia intenzitását, ezután ugyanolyan gerjesztési hullámhossz és sávszélesség mellett az oldatok abszorpció képességét.

A mi esetünkben $l_a = 0$, és $l_b = 1$ cm, valamint $R_\beta = 1$ miatt (3.2) egyenlet a következőképpen módosul:

$$I_f(\lambda) \cdot e^{-\frac{\alpha_b}{2}} = \frac{2 \cdot A \cdot \phi(\lambda_o) \cdot 2,3 \cdot \epsilon(\lambda_o) \cdot f_q(\lambda)}{M(\lambda) \cdot n^2} \cdot c, \quad (3.3)$$

az $A = \frac{\rho E(\lambda_o)}{4\pi}$ jelölés bevezetésével.

A koncentráció változtatásával az $I_f(\lambda) e^{-\frac{\alpha_b}{2}}$ mennyiség változása lineáris, az egyenes meredekségét az

$$m = \frac{2 \cdot A \cdot \phi(\lambda_o) f_q(\lambda) 2,3 \cdot \epsilon(\lambda_o)}{M(\lambda) \cdot n^2} \quad (3.4)$$

kifejezés adja.

A meredekséget az ismeretlen kvantumhatásfoku anyagnál és a kinin-szulfátnál meghatározva,

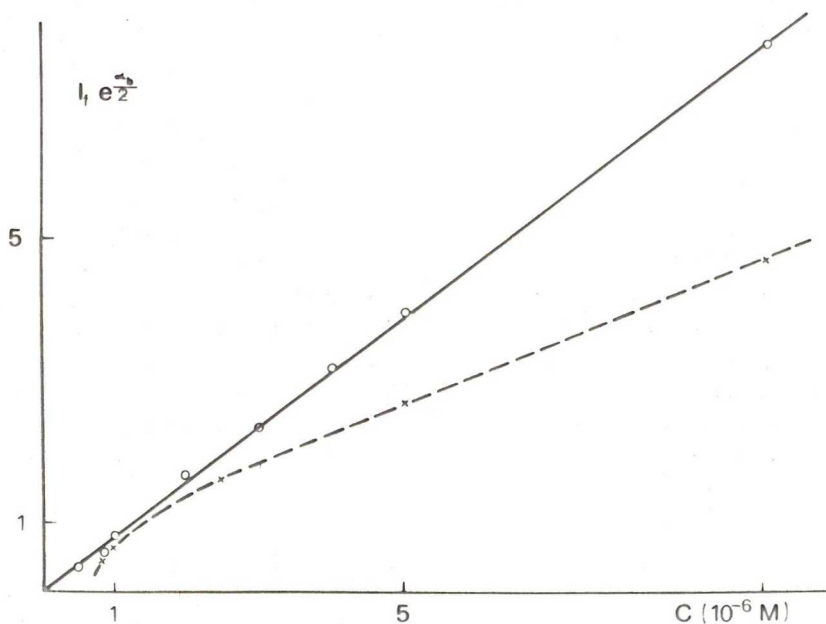
$$\phi_x(\lambda_o) = \frac{m_x}{m_k} \cdot \frac{M(\lambda)_x n_x^2}{M(\lambda)_k n_k^2} \cdot \frac{f_q(\lambda)_k \epsilon(\lambda_o)_k}{f_q(\lambda)_x \epsilon(\lambda_o)_x} \cdot \phi_k \quad (3.5)$$

Az x indexek az ismeretlen kvantumhatásfoku anyagra, a k indexek a kinin-szulfátra vonatkozó adatokat jelölik.

Az ábrákon /3.14., 15., 16./ a ciklohexánban oldott DMP és PT, és a kénsavban oldott ln kinin-szulfát példáján mutatjuk be az

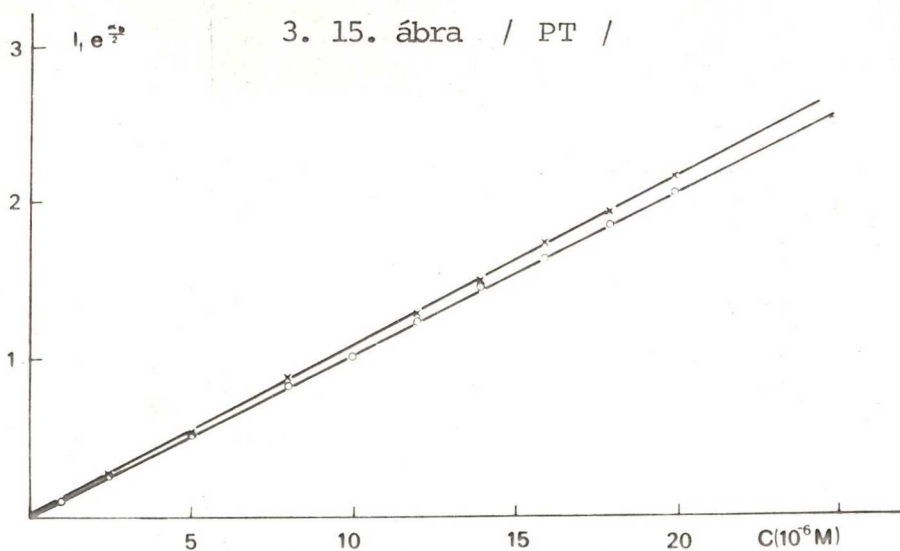
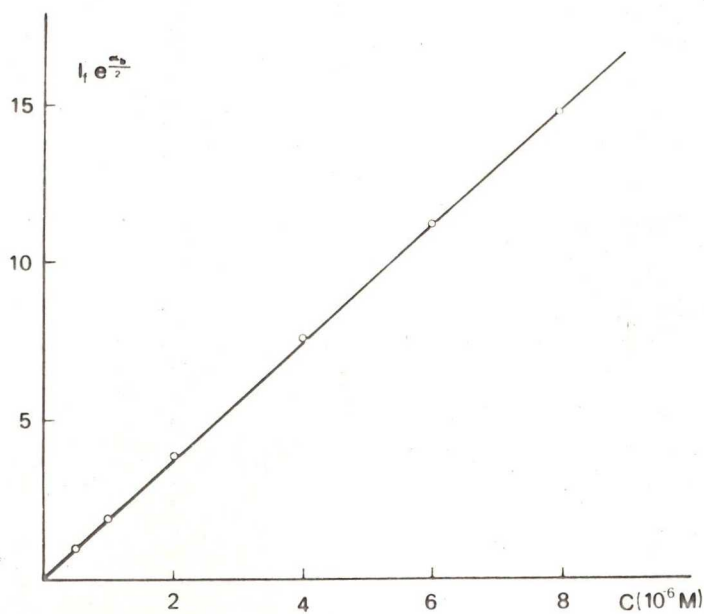
$I_f(\lambda) e^{\frac{\alpha b}{2}}$ mennyiség koncentrációtól való függését. A DMP ábrájára felrajzoltuk a korrigálatlan I_f koncentráció függését is; a kis koncentrációknál ekkor az egyenes elgörbül.

Az egyenesek meredekségéből számolt kvantumhatásfok értékek a 4.1. táblázatban láthatók. Általában a ciklohexánban oldott vegyületekre kisebb hatásfokokat kaptunk, mint a dioxánban oldottakra. A 280 - 385 nm-es tartományban a bikromoforok kvantumhatásfokát a mérési hibán belül konstansnak találtuk /3.17 ábra/. A bikromoforok hatásfoka megegyezik a dimetil-POPOP-éval.

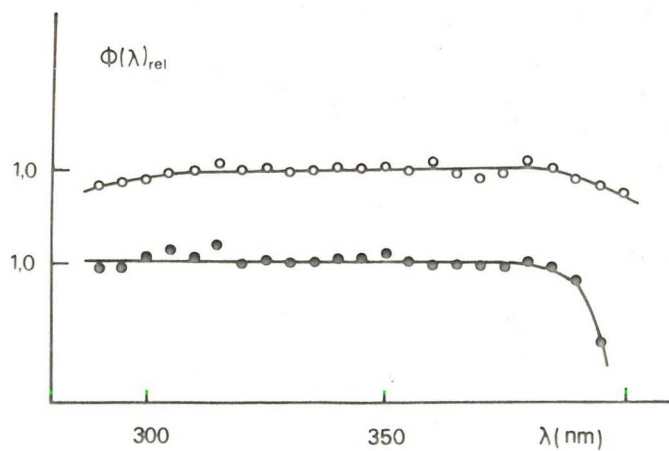


3. 14. ábra

/ DMP /



3. 16. ábra /kininszulfát/



3. 17. ábra

A TP-CH₂-DMP kvantumhatásfoka a hullámhossz függvényében
 ●●●ciklohexán ○○○dioxán

3.4. A csillapodási idő meghatározása

Méréseinket az intézetünkben 1965-ben Gáti és munkatársai által épített fázisfluoriméteren végeztük. A berendezés részletes leírása és a hitelesítő vizsgálatok [44]-ben található; itt csak a mérés körülményeit ismertetjük.

Ez a készülék a fázisfluoriméterek azon csoportjába tartozik, melyeknél a fáziseltolódást az optikai uthossz változtatásával mérik. A csillapodási idő mérésénél fellépő szekunder lumineszcencia hatása itt jelentős, ezért a mért adatokat a Gáti-féle [44] hárompontos módszerrel korrigáltuk. Ehhez az utkülönbségeket három különböző rétegvastagságu, 0, 05, 0,02 és 0,01 cm-es küvettával határoztuk meg. A bikromofor oldatok koncentrációja 10^{-4} M; a gerjesztő hullámhossz 365 nm volt. A szórt fény és a lumineszcencia intenzitások aránya 0,008 és 0,064 között változott. A mért és a (2.3., 2.6.) egyenletek alapján számított csillapodási idő értékeket a (4.1.) táblázatban foglaltuk össze. A mérések során nagy pontossággal sikerült a csillapodási időt meghatározni, a mért értékek hibája biztosan kisebb, mint 2 %. Méréseket csak a dioxánban oldott vegyületekre végeztünk; ezek az eredmények nagyon jól egyeznek a számított értékekkel, különösen a bikromofor anyagokra.

3.5. A polarizációs fok mérése

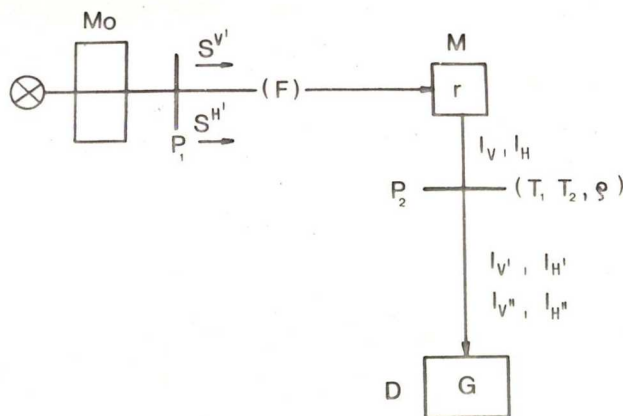
3.5.1. A méréskor fellépő problémák kiküszöbölése

A polarizációs fok mérésekor a Cehelnik és munkatársai [45] által kidolgozott és [46]-ban általánosított --- polarizációs

szűrők használatakor is jó eredményt adó --- korrekciós eljárást alkalmaztuk, amely figyelembe veszi a gerjesztő nyaláb parciálisan poláros voltát, a detektorrendsze polarizációs függését és a polarizációs szűrők azon tulajdonságaiból eredő hibáit, hogy a a polarizációs szűrő lineárisan poláros fényre vonatkozó transzmissziójának a minimuma általában nem nulla.

Itt részletesen tárgyaljuk a polarizációs fokra és az emissziós anizotrópiára vonatkozó korrekciós formula származtatását és a szükséges paraméterek kísérleti meghatározását.

A kísérleti berendezés vázlata a 3.13.a ábrán látható.



Az Mo monokromátorból kilépő fény a P_1 polarizátoron keresztül az M mintára, a mintáról a P_2 -on át a D detektáló rendszerbe jut. [A későbbiekben a felső indexek a gerjesztő oldalra, az alsók a megfigyelési oldalra utalva mutatják a szükséges mennyiségek V vertikális /a gerjesztés és a megfigyelés irányai által kitűzött síkra merőleges/ és H horizontális /az előbbi síkban fekvő/ komponenseit.] Az első polarizációs szűrőn áthaladó gerjesztő fény nem tökéletesen poláros, felbontható vertikális és horizontális elektromos vektoru lineárisan poláros $S^{V'}$ és $S^{H'}$ fotonfluxus sűrűségű komponensre. A mintából kilépő fluoreszcen-

ciafény szintén felbontható I_V és I_H intenzitású összetevőkre, melyek a P_2 vertikális állásu polaroidon való áthaladás után I_V' és I_H' ; horizontális állásu polaroid esetén I_V'' és I_H'' komponensekből állnak. A detektált jeleket megfelelően R_V -vel és R_H -val jelöljük.

A gerjesztő fény polarizációs arányát jelölje:

$$F = \frac{S^{V'}}{S^{H'}} \quad (3.6)$$

A polarizációs szűrő jellemzésére a

$$\rho = \frac{T_2}{T_1} \quad (3.7)$$

extinkciós arányt szokás megadni, ahol T_1 ill. T_2 az elvi transzmissziót jelöli a szűrő polarizációs irányával egyező, ill. arra merőleges elektromos vektoru lineárisan poláros fényre.

A fluoreszcenciafény jellemzésére az r emissziós anizotrópiát és a τ átlagos emissziós hatáskeresztmetszetet használjuk. A 2.22 egyenletek alapján:

$$I_V = \frac{1}{3} k S^{V'} \tau (1 + 2r) + \frac{1}{3} k S^{H'} \tau (1 - r) \quad (3.8)$$

és

$$I_H = \frac{1}{3} k \tau (1 - r) (S^{V'} + S^H),$$

ahol k egy arányossági tényező.

A detektorrendszer G polarizáció érzékenysége

$$G = \frac{T_V}{T_H} \quad (3.9)$$

ahol T_V és T_H a detektor vertikális és horizontális polarizációju fényre vonatkozó érzékenységet jelöli.

A polarizációs fok mérésénél a P_1 polarizátor polarizációs iránya vertikális, R_V és R_H legyenek a P_2 polarizátor vertikális

és horizontális állásánál mért jelek, melyek a bevezetett mennyiségekkel az alábbi módon fejezhetők ki:

$$R_V = T_V I_{V'} + T_H I_{H'} = T_V T_1 I_V + T_H T_2 I_H, \quad (3.10)$$

$$R_H = T_V I_{V''} + T_H I_{H''} = T_V T_2 I_V + T_H T_1 I_H. \quad (3.11)$$

A (3), (5), (6) egyenletekből az emissziós anizotrópiára kapott

$$r = \frac{(G\rho+1)x - (G+\rho)}{G \frac{2F-1}{F+1} - \rho - x \left(\frac{2F-1}{F+1} G\rho - 1 \right)}, \quad (3.12)$$

$$\text{ahol } x = \frac{R_V}{R}. \quad (3.13)$$

A $p = \frac{3r}{2+r}$ helyettesítéssel a polarizáció fokra

$$p = \frac{(\rho G+1)x - (\rho+G)}{(1-\rho G\phi)x + G\phi-\rho}, \quad (3.14)$$

adódik, ahol

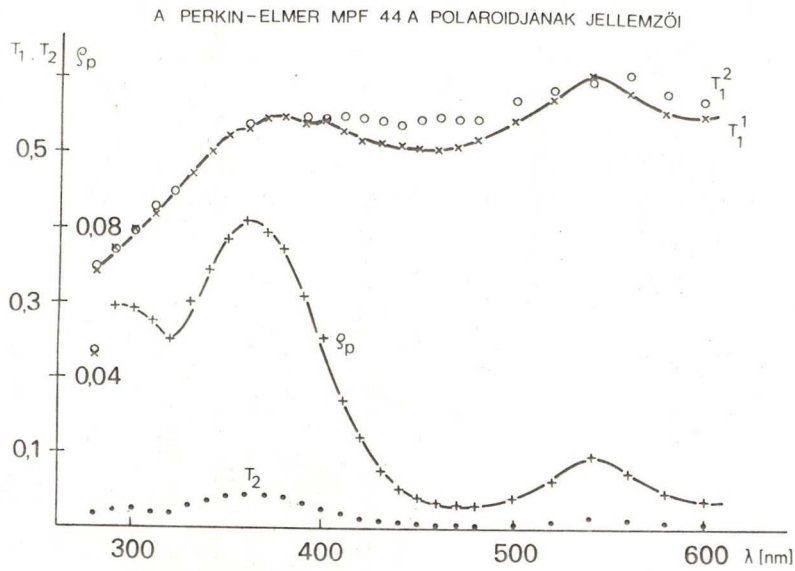
$$\phi = \frac{2}{3} \cdot \frac{2F-1}{F+1} - 1. \quad (3.15)$$

Mivel ρ , G , ϕ a hitelesítő mérésekből pontosan meghatározható, x mérésével a polarizációfok egyszerűen megadható.

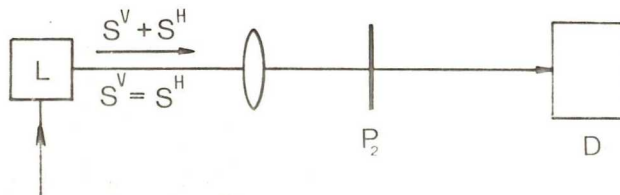
A polaroidra jellemző ρ extinkciós arányt a következőképpen kaphatjuk meg: egy jó minőségű polarizációs prizmaival előállított lineárisan poláros fénnel és transzmisszió mérő készülékkel a P_2 polaroid T_1 , T_2 függvényei meghatározhatók. /3.18.b/.

A detektor polarizációs érzékenységének meghatározásához szükséges kísérleti elrendezés az alábbi ábrán látható: /3.18.c/.

A polarizációs szűrőre depolarizált fényt bocsátottunk, amelyet elő lehet állítani horizontális elektromos vektoru fénnel



3. 18. b ábra



3. 18. c ábra

gerjesztett kicsiny polarizációfoku fluoreszkáló anyaggal, pl. kinin-szulfát oldattal. A P_2 polaroid vertikális állásakor nyert jelet jelöljük R_V ,-vel, horizontális állásban pedig R_H ,-val, a hányadosukat ω -val. Ebben az esetben

$$R_V' = T_V T_1 S^V + T_H T_2 S^H$$

$$R_H' = T_H T_1 S^H + T_V T_2 S^V . \quad (3.16)$$

A polarizálatlan fénnnyel történő gerjesztés miatt $S^V = S^H$, ezért

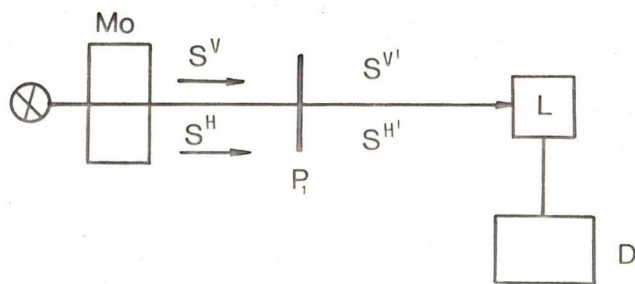
$$\omega = \frac{G + \rho}{1 + G\rho}, \quad \text{ill.} \quad G = \frac{\omega - \rho}{1 - \omega\rho} \quad (3.17)$$

kifejezéseket nyerjük, ω és ρ mért értékeiből G meghatározható.

A ϕ mennyiség a (3.15) egyenlettel van értelmezve, ami F-en keresztül a mintára jutó gerjesztő fény polarizációjára ad felvilágosítást. F a mintára jutó fény polarizációs arányát jelöli, azaz

$$F = \frac{S_{V'}}{S_{H'}} = \frac{T_1 S^V}{T_2 S^H} = \frac{1}{\rho} \frac{S^V}{S^H} = \frac{f}{\rho} \quad (3.18)$$

ahol $f = \frac{S^V}{S^H}$ a monokromátorból kilépő fény polarizációs aránya.



3. 18. d ábra

A fenti ábrán látható kísérleti elrendezést használtuk f meghatározásához; L a polarizálatlan fluoreszcenciát adó lumineszkáló oldat, ami a detektorral együtt egy polarizációra érzéketlen detektorrendszert alkot. A detektor jelét a P_1 polaroid vertikális állásában R^V -vel, horizontálisban R^H -val jelölve



$$\frac{R^V}{R^H} = \frac{k' (S^{V'} + S^{H'})}{k' (S^{V''} + S^{H'})} = \frac{T_1 S^V + T_2 S^H}{T_2 S^V + T_1 S^H} \quad (3.19)$$

kifejezés adódik, amelyből az

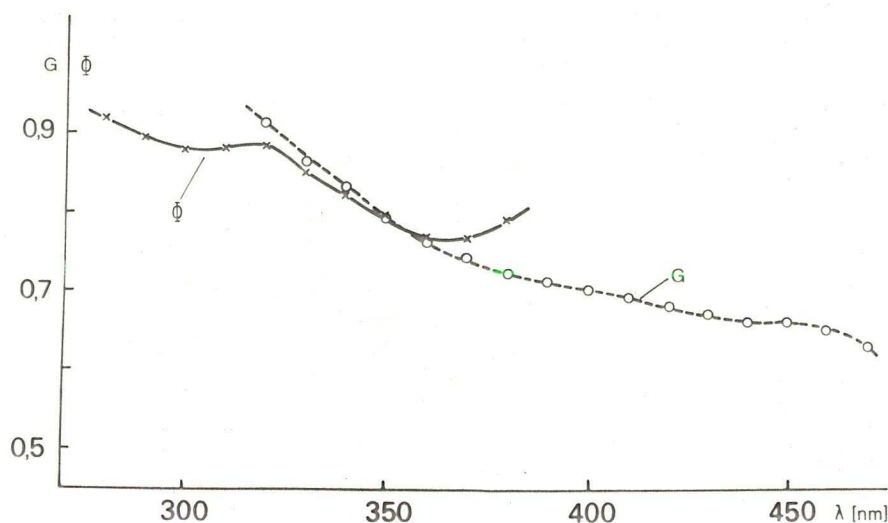
$$f = \frac{1 - \rho \frac{R^V}{R^H}}{\frac{R^V}{R^H} - 1} \quad (3.20)$$

összefüggést nyerjük, amelyben ρ és $\frac{R^V}{R^H}$ mérési adat.

A fentiekben leírt korrekciós eljárás felhasználását az alábbi fejezetben mutatjuk meg.

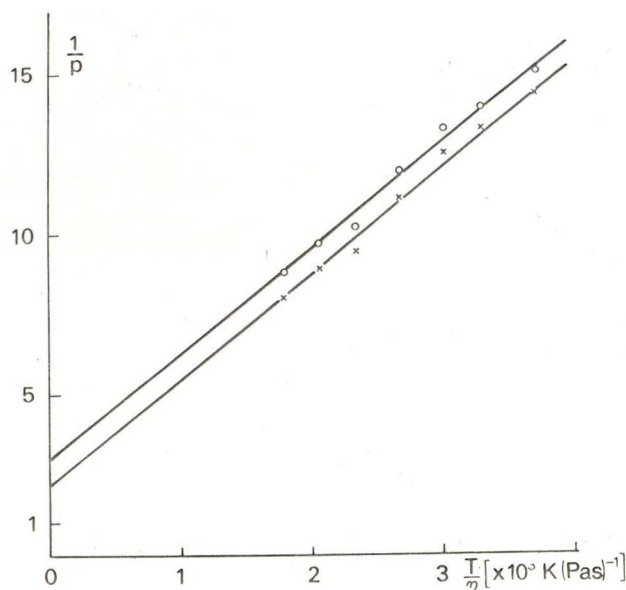
3.5.2. A polarizációs fok meghatározása

A vizsgált festékek polarizációs fokát Perkin Elmer MPF 44 A típusu spektrofluoriméterrel mértük. Az előző fejezetben leírt módon meghatároztuk a polarizációs szűrőkre jellemző ρ extinkciós arányt, a detektor G polarizáció érzékenységet és a gerjesztő fény polarizációját megadó ϕ függvényt.



3. 19. ábra

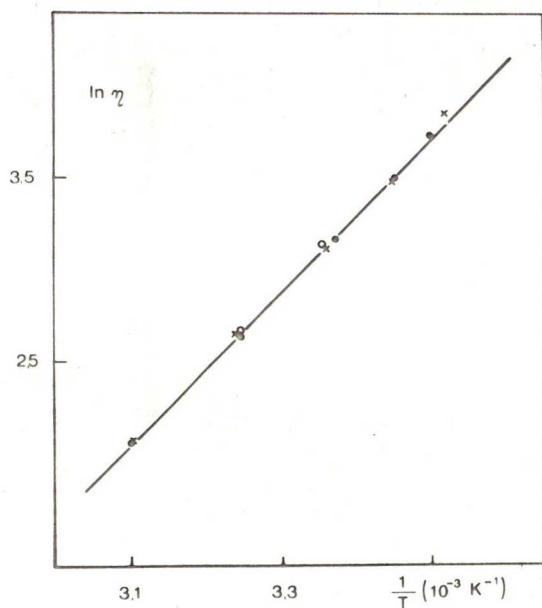
Az alkalmazott korrekciós eljárás szükségességét szemlélteti az alábbi ábra és táblázat is. A táblázatban a PT-CH₂-DMP-re vonatkozó adatokat foglaltuk össze; a korrigált p polarizációs fok értéke általában nagyobb a mért p_m -nél. Az ábrán a metilparaterfenil polarizációs fokának reciprokát ábrázoltuk a T/η függvényében; a határpolarizáció 0,38 helyett 0,44 lett.



3. 20. ábra

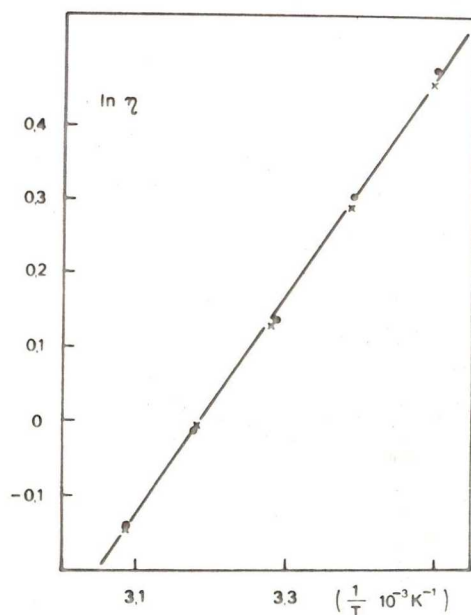
A határpolarizáció meghatározásához a PT-t és a DMP-et különböző térfogatszázalékos glicerín-metanol elegyben oldottuk, az oldatok koncentrációja $5 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-7}$ M között volt; 0,3 és 1 cm vastagságu, négyzetalapú kuvettákat használtunk. A hőmérsékletet 10 °C-ról 50 °C-ra növelve a viszkozitás 5 - 0,5 Pas között változott. A bikromofor vegyületek glicerín-metanol elegyben nem oldódtak, ezek oldószere dioxán volt, a hőmérsékleti tartomány 12 - 48 °C-ig, a viszkozitás 0,16 - 0,08 Pas-ig változott. A viszkozitást Höppler-féle viszkoziméterrel mértük az adott hőmérséklet intervallumban 5 - 10 °C-onként. A mért visz-

kozitás értékek logaritmusát véve az $1/T$ függvényében egyenest kapunk; az egyenes meredekségéből a polarizációs fok mérés hőmérsékletére vonatkozó η értékek kiszámolhatók. A 3.21.a ábrán a 60 % glicerín-40 % metanol elegyben oldott metilparaterfenil és dimetil-POPOP, valamint a dioxán-metanol-glicerín elegyben oldott bikromofor $\ln \eta - 1/T$ függvényét ábrázoltuk; látható, hogy ezek a pontok egy egyenesbe esnek. A dioxánban oldott kén-tartalmu bikromoforra közel ugyanazokat a viszkozitás értékeket kaptuk, mint a TP-CH₂-DMP-re /3.21.b ábra/.



3.21.a ábra

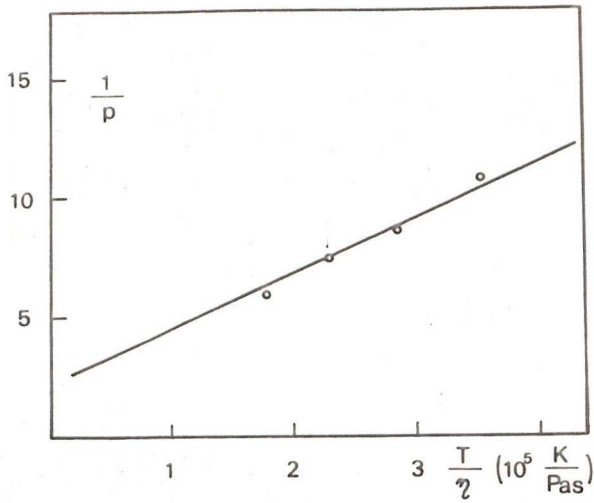
Glicerín-MeOH elegyben oldott anyagok $\ln \eta - 1/T$ függvénye
 × PT; o DMP; • TP-CH₂-DMP



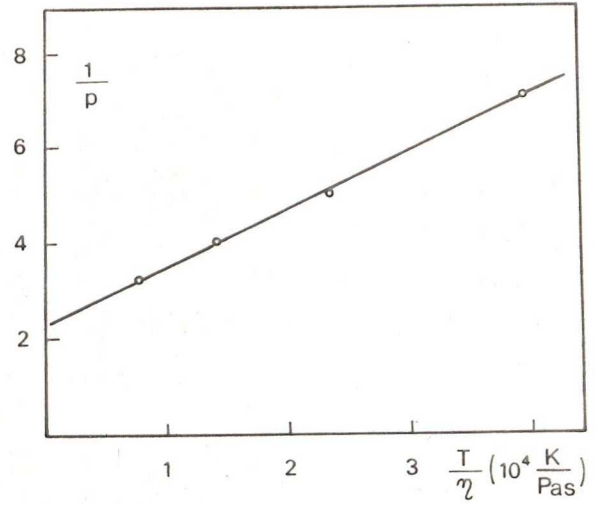
3.21.b ábra

A bikromoforok $\ln \eta - 1/T$ függvénye
 /oldószer: dioxán/

A számított η értékekből T/η függvényében a gerjesztés körülményeire korrigált polarizációs fok értékek reciprokát ábrázoltuk: Ezeket a függvényeket minden anyagra egyenesnek találtuk. A két dioxánban oldott bikromofor vegyület $1/p - T/\eta$ függvénye is azonos meredekségű. A dimetil-POPOP esetén feltüntettük a glicerín és dioxán oldószerű oldatokra vonatkozó mérési eredményeket, és az utóbbi oldószernél a korrigálatlan polarizációs fokokat is.



3. 22. a ábra

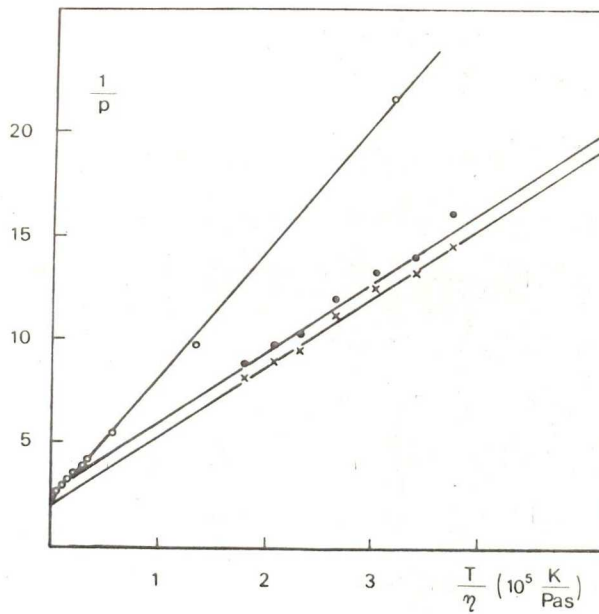


3. 22. b ábra

A polarizációs fok reciproka a T/η függvényében

Bikromoforok

PT



3. 23. ábra

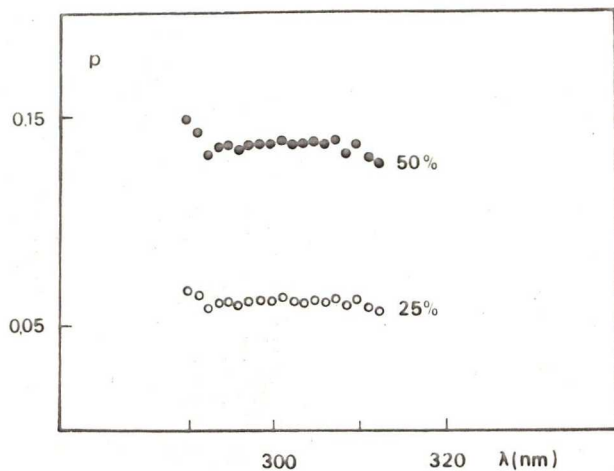
DMP

Az egyenesekből a végtelen nagy viszkozitású oldatra extrapolálva az $1/p$ tengellyel való metszéspontot, és ebből a p_0 határpolarizációt meghatároztuk. Például a DMP esetében a korrigált polarizációs fokokból mind a glicerinnel, mind a dioxánnal

talmu oldatokra $p_o = 0,47$ adódott. Eredményeinket a 4.1. táblázatban foglaltuk össze.

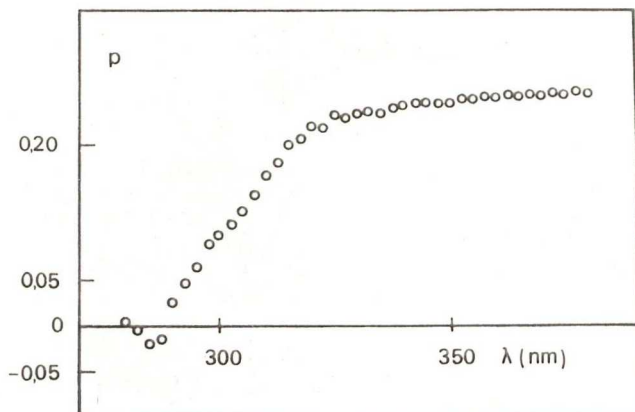
A polarizációs és a polarizált spektrumokat ugyanezen a készüléken vettük fel. A polarizációs spektrumokat a bikromoforok és a DMP esetén $\lambda_m = 425$ nm-es hullámhosszon figyeltük meg a gerjesztő hullámhosszt $\lambda_g = 280 - 400$ nm-es tartományban 2,5 nm-enként változtatva; a $\Delta\lambda_m = 10$ nm, a $\Delta\lambda_g = 4$ nm volt. A 4-metilparaterfenilre és a paraterfenilre vonatkozó adatok: $\lambda_m = 345$ nm, $\lambda_g = 280 - 320$ nm, $\Delta\lambda_m = 10$ nm, $\Delta\lambda_g = 5$ nm. A polarizált szinképek felvételének körülményei: $\lambda_g = 365$ nm, $\lambda_m = 380 - 500$ nm, $\Delta\lambda_g = 10$ nm, $\Delta\lambda_m = 3$ nm. Oldószerként különböző térfogatszázalékos /10, 50, 60, 85, 90/ glicerín-metanol elegyeket ill. di-oxánt használtunk; az oldatok koncentrációja 10^{-5} M volt, méréseinknél 0,3 cm vastagságu küvettákat alkalmaztunk.

A polarizációs spektrumokat a 3.24., 3.25. ábrán adtuk meg. A 4-metilparaterfenil 25 ill. 50 %-os glicerín-metanol elegyes oldatának polarizációs spektruma több mérés átlaga, minden méréshez 25 °C-os hőmérsékleti érték tartozott. A 90 %-os oldatnál a polarizációs fok 0,38 körüli értékre nőtt, de ezeknek a méréseknek túl nagy volt a szórása. A DMP polarizációja a 280 - 290 nm közötti tartományban - tekintetbe véve, hogy ebben a tartományban elég nagy volt a mérés hibája, mint az a későbbi összefoglaló ábrákon látható - nullának vehető. 290 - 330 nm-ig fokozatosan emelkedik, és a következő 50 nm-nyi hosszon állandó marad; a 25 °C-on végbemenő méréseknél 50 % glicerín-metanol elegyre átlagolva 0,25 körüli érték. A bikromofor anyagokra 23,8 °C-on több mérést végeztünk, az ezen a hőmérsékleten kapott mérések átlagát ábrázoltuk. A PT-CH₂-DMP polarizációs foka a 280 - 300 nm-es tartományban határozottan negatív érték,



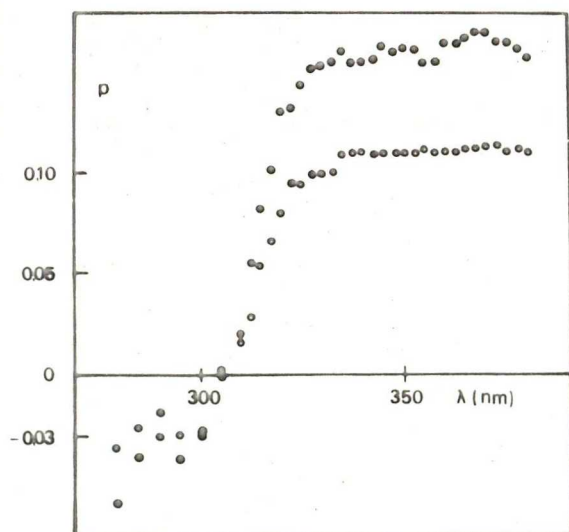
3. 24. a ábra

A PT polarizációs spektruma
25 % glic.-MeOH elegyben
50 % glic.-MeOH elegyben



3. 24. b ábra

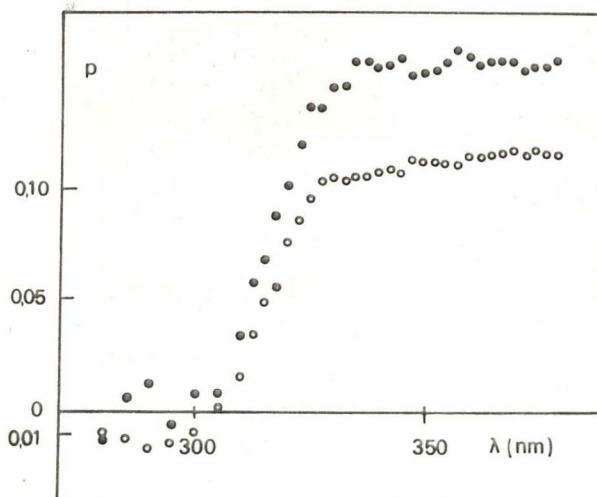
A DMP polarizációs spektruma
50 % glic.-MeOH elegyben



3. 25. a ábra

A PT-CH₂-DMP polarizációs spektruma
a hőmérséklet függvényében

● 12,8 °C; ○ 23,8 °C



3. 25. b ábra

A PT-CH₂-S-CH₂-DMP polarizációs
spektruma a hőmérséklet függvé-
nyében

● 11,8 °C; ○ 23,8 °C

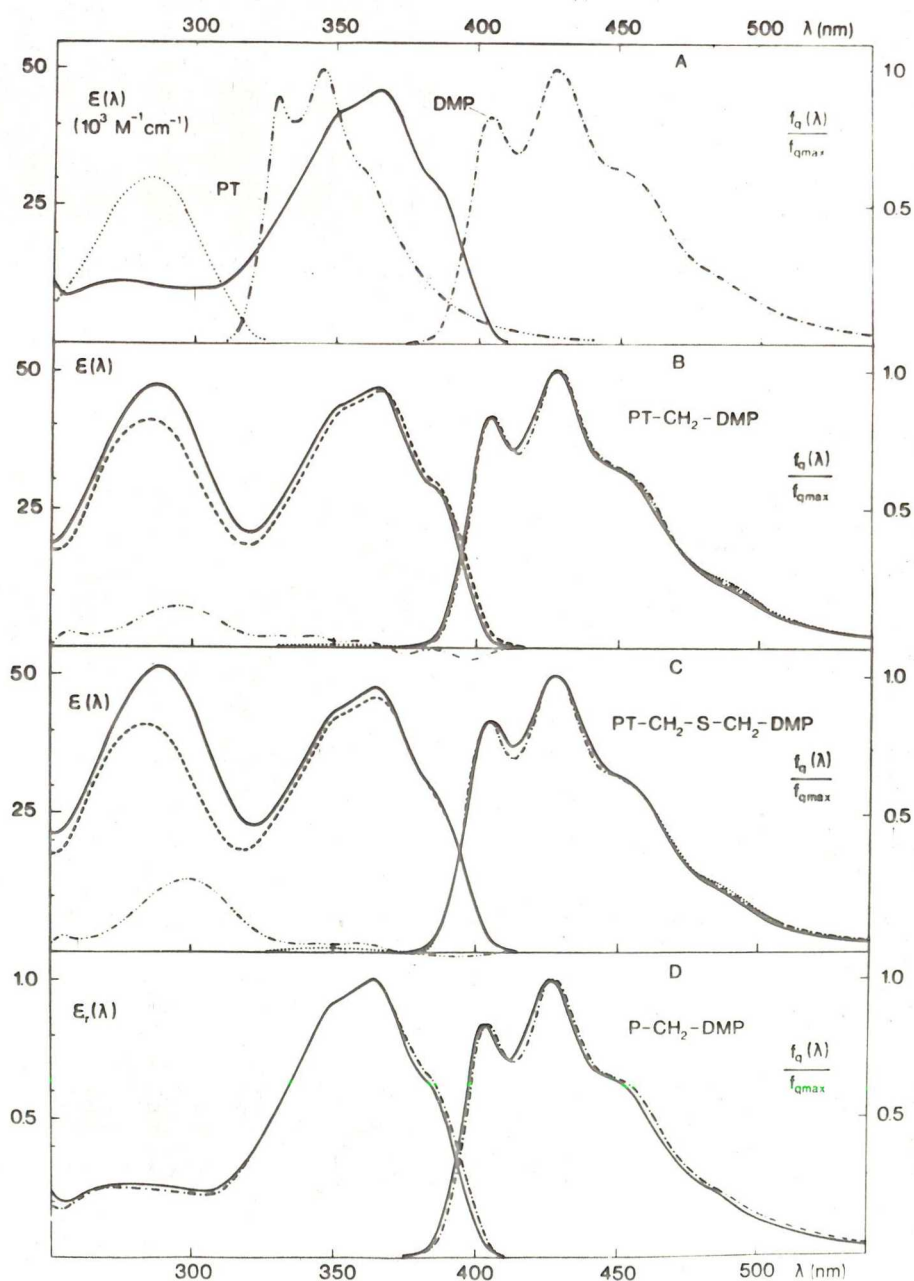
300 nm-től meredekebben emelkedik, mint a DMP-nél, 320 - 330-
-tól állandónak mondható. A $\text{PT-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-DMP}$ vegyületre hason-
ló lefutású görbét kaptunk; észrevehetően kisebb negatív érté-
kekkel. Mint már említettük, a bikromofor vegyületek nem oldód-
tak glicerín-metanol elegyben, ezért a viszkozitás növelését a
dioxánban oldott bikromoforok hőmérsékletének csökkentésével ér-
tük el. A 11,8 ill. a 12,8 °C-on mért polarizációs fokok a
spektrum konstans tartományában több mint másfélszeresére nőt-
tek.

A vizsgált anyagok fluoreszcenciájának polarizációját job-
ban szemléltető, a határpolarizációt megadó $l/p - T/\eta$ egyenesek-
ből és a fenti polarizációs spektrumokból származtatható határ-
polarizációs spektrumokat a következő részben a 4.4. ábrán fog-
laltuk össze.

4. A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE, KÖVETKEZTETÉSEK

4.1. Az abszorpciós és emissziós szinképekből levonható következtetések

A vizsgált anyagok abszorpciós és emissziós szinképeit az alábbi ábrán foglaltuk össze:



4. 1. ábra

- A: a 4-metilparaterfenil abszorpciós, ill. fluoreszcencia szinképe,
 ill., és a dimetil-POPOP megfelelő szinképei,
 ill.
- A B, C, és D ábra jelölései: — a jelzett vegyületek abszorpciós
 és fluoreszcencia szinképe /a gerjesztő fény hullámhossza $\lambda_g = 365$ nm/
 a jelzett vegyület fluoreszcencia spektruma 290 nm-es gerjesztés
 mellett; --- a DMP fluoreszcencia szinképe / $\lambda_g = 365$ nm/
- A B, és C ábrán: --- a PT és DMP abszorpciós spektrumának összege; ---
 a bikromofor abszorpciós spektrumának és a komponensek abszorpciója
 összegének különbsége.
- A D ábrán: --- DMP abszorpciós szinképe.

A bikromofor anyagok abszorpciós koefficiense nem pontosan a
 kromoforok abszorpciós koefficienseinek összege; az additivi-
 tástól való eltérést a köztük lévő különbség felrajzolásával
 tettük szemléletessé. Az $\epsilon_{PT-CH_2-DMP} (\epsilon_{PT} + \epsilon_{DMP})$ különbség
 295 nm-nél; az $\epsilon_{PT-CH_2-S-CH_2-DMP} (\epsilon_{PT} + \epsilon_{DMP})$ különbség 300 nm-
 -nél maximális, értéke a kéntartalmu bikromoforra majdnem két-
 szeres. A fent vázolt különbségek oka, véleményünk szerint az,
 hogy a bikromoforokban a donor-rész abszorpciója megváltozik a
 különálló donor modelléhez képest; és lényegében véve új ab-
 szorpciós sáv jelenik meg. A PT-CH₂-S-CH₂-DMP esetében a válto-
 zás fokozottabb, ami valószínűleg a láncban szereplő kén hatásá-
 nak tulajdonítható, ezért úgy gondoljuk, hogy ennek a bikromo-
 fornak a donor-részét a következő vegyület jobban modellezné:

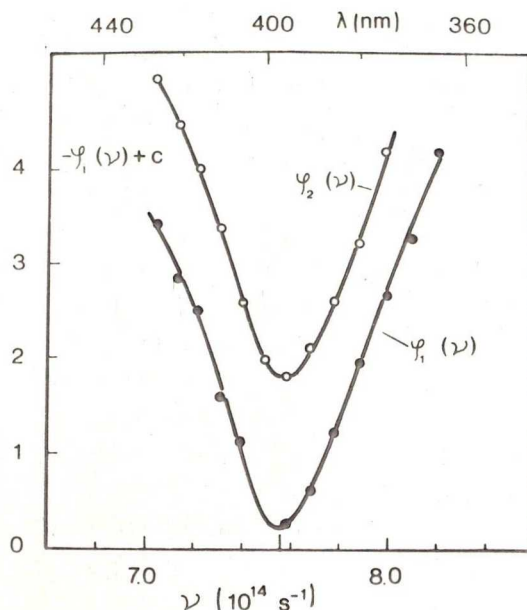


A bikromoforok emissziós spektruma dioxán és ciklohexán oldószerekben szinte teljesen megegyezik az akceptor emissziós spektrumával. A donor fluoreszcencia intenzitása nem éri el a bikromoforok fluoreszcencia intenzitásának 2 %-át a maximumokban mérve. /Kivéve a dioxán-glicerín-metanol elegyben tapasztalt intenzitást, melyet eddig nem tudtunk kielégítően értelmezni./ Tekintettel arra is, hogy a bikromofor vegyületek hatásfokát függetlennek találtuk a gerjesztő fény hullámhosszától és abszolút értéke megegyezik az akceptoréval, megállapítható, hogy a paraterfenil /donor/-rész által abszorbeált energia gyakorlatilag veszteség nélkül transzferálódik a DMP /akceptor/-részre. Azaz, az energiaátadás gyakorisága nagyságrendekkel /vagy közel két nagyságrenddel/ nagyobb, mint a donor-részhez tartozó sugárzásos és sugárzás nélküli átmenetek gyakorisága.

4.2. A szinképekből meghatározható molekuláris jellemzők

A (2.8., 2.9.) formulák felhasználásával meghatározott $\varphi_1(\nu)$ és $\varphi_2(\nu)$ függvények szélsőértékhelyeihez tartozó ν_0 frekvenciák jó egyezést mutatnak mind a bikromofor, mind az akceptor vegyületek esetében /4.1. táblázat/. Az abszorpciós és az emissziós spektrum átfedési tartományában - amint azt a 4. 2. ábrán bemutatott $\varphi_1(\nu)$ függvények is mutatják - a bikromofor vegyületekre éppen úgy érvényes a tükrörszimmetria törvény, mint az önálló akceptor vegyületre.

A Strickler-Berg-egyenlet (2.6) ill. a Förster-egyenlet (2.7) felhasználásával meghatároztuk a vizsgált molekulák $\tau_0 S$, ill. τ_{OF} természetes csillapodási idejét és a hatásfok abszolút értékének ismeretében a $\tau = \eta \tau_0$ összefüggés alapján a fluoreszcen-



4. 2. ábra

cia csillapodási idejét is kiszámítottuk. Az adatokat a 4.1. táblázatban közöljük. Az adatok összehasonlításával látható, hogy különösen a Förster-egyenletből nyert csillapodási idők a mért értékekkel igen jó egyezést mutatnak. Ez az egyezés meglepő, már csak azért is, mert a bikromofor molekulák alapvetően különböznek a tipikus fluoreszkáló molekuláktól. Emellett, különösen a bikromoforoknál a Strickler-Berg-egyenlet levezetésénél tett azon feltétel sem teljesül, hogy az abszorpciós sávoknak jól elválaszthatóaknak kell lenniük. Az, hogy a szimmetria törvény csak viszonylag igen szűk hullámhossztartományban érvényes, nem látszik alapvető hiányosságnak az egyenlet alkalmazhatósága szempontjából, mivel már más szerzők is kimutatták, hogy ettől a törvénytől való nem túl nagy eltérés esetén a Strickler-Berg-egyenlet helyes eredményre vezethet, és az ér-

oldószer	Anyag	λ_a nm	λ_e nm	$\varepsilon(\lambda_a)$ 10^3 $M^{-1} \cdot l^{-1} \cdot cm$	ν_{oa} $10^{14} s^{-1}$	ν_{oe} $10^{14} s^{-1}$	$T^* (K)$		τ_{OF} ns	τ_{ON} ns	τ_{SZ} ns	τ_M ns	ϕ	P_O		θ	
							$\lambda_g (nm)$							$\lambda_g (nm)$		$(\theta_A, \theta_D, \theta_{DA})$	
							290	365						280	365	$\lambda_g (nm)$	280 ^g
dioxán	paraterfenil	280	340	31,8	9,33	9,42	329	-	1,73	-	1,56	-	0,90	0,44	-	-	-
	PT	235	345	30,2	-	9,30	318	-	1,87	-	-	-	-	0,44	-	13°	-
	DMP	365	427	46,2	7,55	7,56	-	318	1,97	1,73	1,62	1,60	0,82	0,0	0,47	55°	13°
	PT-CH ₂ -DMP	365	426	47,0	7,56	7,57	303	302	1,93	2,13	1,60	1,61	0,83	-0,18	0,48	68 ⁰⁺⁵	10,3°
	PT-CH ₂ -S-CH ₂ -DMP	365	427	47,5	7,58	7,58	324	319	1,87	1,27	1,49	1,48	0,80	-0,065	0,48	59 ⁺²	10,3°
	P-CH ₂ -DMP	365	427	-	7,57	7,58	-	315	-	-	-	1,50	0,78	-	-	-	-
ciklohexán	paraterfenil	275	338	31,2	9,52	9,54	314	-	1,69		1,37	-	0,81				
	PT	280	342	31,4	-	9,42	-	-	1,66		-		-				
	DMP	365	420	50,3	7,64	7,65	299	295	1,73		1,33		0,80				
	PT-CH ₂ -DMP	363	420	52,6	7,65	7,63	367	342	1,52		1,23		0,81				
	PT-CH ₂ -S-CH ₂ -DMP	365	421	-	7,64	7,65	346	346	-		-		-				
	P-CH ₂ -DMP	363	420	45,2	7,65	7,69		331	1,56		-		-				

vényesség leginkább a stokesi eltolódás mértékével hozható kapcsolatba.

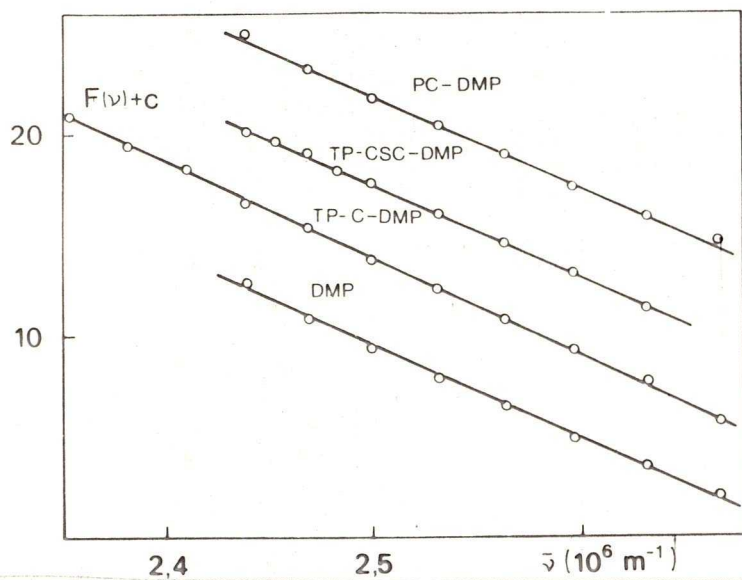
Megvizsgáltuk, hogyan teljesül a Sztyepanov '2.1', ill. a módosított Sztyepanov-összefüggés '2.4.' a vizsgált anyagok esetén. Amint az a 4.3.a., b, c ábrákon látható az

$$F(\nu) = \ln \Phi(\nu) - \ln \varepsilon(\nu) - \ln f_q(\nu) + 2 \ln \nu = \frac{h\nu}{kT} + \text{konst} \quad (4.1)$$

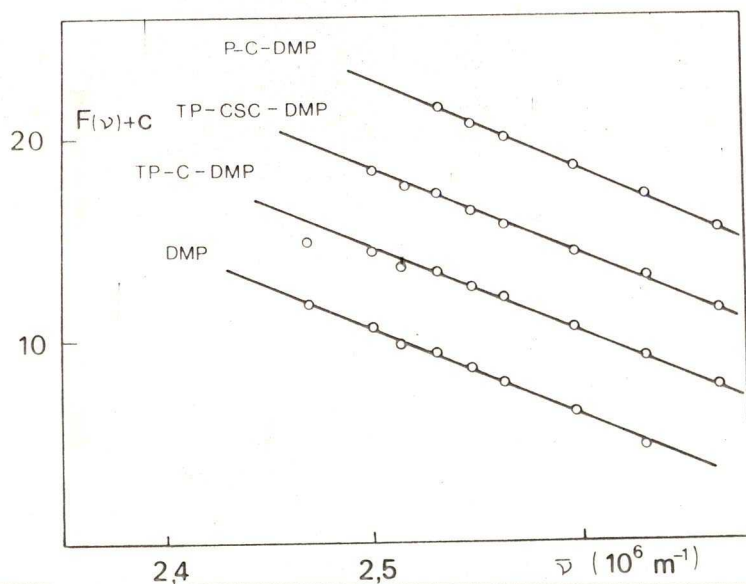
függvény a frekvencia függvényében ábrázolva egyenes, azaz a '2.1.' összefüggés a teljes átfedési tartományban érvényes. Az $F(\nu)$ függvény meredekségéből meghatároztuk a molekulákhoz rendelhető T^* lokális hőmérsékleteket különböző oldószerekben és különböző gerjesztő hullámhosszak mellett. A 4.1. táblázatban közölt adatokból látható, hogy a T^* értékek a legtöbb esetben - a méréskor biztosított - szobahőmérséklethez közel vannak. Általában a $\lambda_g = 365$ nm-es és a $\lambda_g = 290$ nm-es hullámhosszu fénnyel való gerjesztéshez tartozó T^* értékek nem különböznek jelentős mértékben. Lokális felmelegedést a ciklohexánban oldott bikromoforok esetében tapasztaltunk; a PT-CH₂-DMP-nél a felmelegedés mértéke észrevehetően nagyobb a donor sávjában történő gerjesztéskor, de mivel a T^* hibája a szűk átfedési tartomány miatt elég nagy, ezért ilyen mértékű változásból érdemleges következtetés nem vonható le. A glicerín-metanol elegyekben a viszkozitás növelésével a T^* értéke nőtt; a 10 % glicerín tartalmu elegyben $T^* = 328$ K, a 85 % glicerín tartalmu elegyben $T^* = 351$ K.

Megállapítható, tehát, hogy a dimetil-POPOP és a bikromoforok T^* értéke közel esik egymáshoz; a bikromoforokat a donor és az akceptor sávjában gerjesztve nem tapasztalható - az előbb említett esetet kivéve - lényeges eltérés; ez a tény is

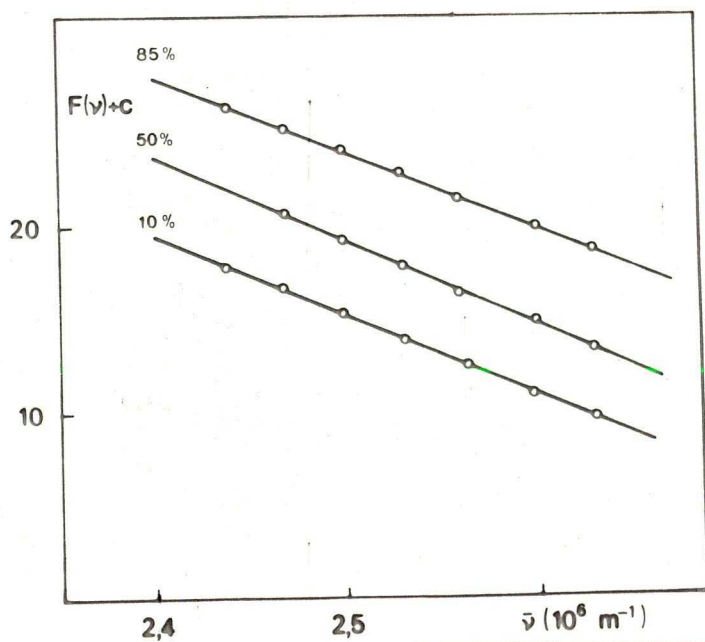




4.3. a oldószer: dioxán



4.3. b oldószer: ciklohexán



4.3. c DMP glic.-MeOH elegyben

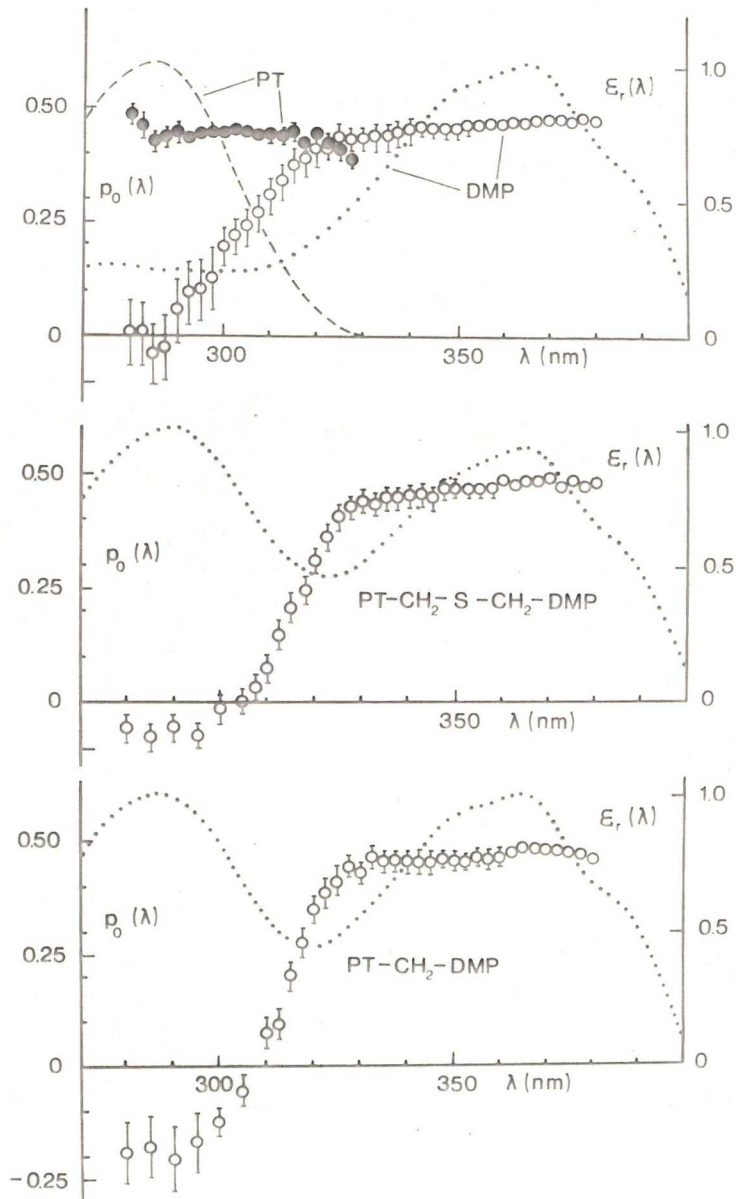
alátámasztja azt a következtetést, hogy az energiaátadás a molekula donor-részéről az akceptor-részére nagyon gyorsan lezajlik.

Mivel a Sztjepanov-összefüggést érvényesnek találtuk, megkíséreltük a csillapodási idők meghatározását a (2.4.) un. módosított Nyeporent-egyenlet [53] alapján. Az így nyert τ_{ON} értékek a táblázatban találhatók. Az adatokból kitűnik, hogy τ_{ON} sokkal jobban eltér a mért csillapodási időktől, mint a Strickler-Berg összefüggés által meghatározottak. Ezek az eltérések azonban szintén mérési hibákból származhatnak, ugyanis ν_0 frekvenciánál különösen az abszorpciós együttható abszolút értéke eléggé bizonytalan.

4.3. A polarizációs fok mérések értékelése

A vizsgált anyagoknál a Perrin-Ljovsin-egyenlet segítségével meghatározott határpolarizáció értékek és a polarizációs spektrumok összevetéséből megadtuk a határpolarizációs spektrumokat. /4.4. ábra/ Az ábrán feltüntettük az abszorpciós spektrumokat is.

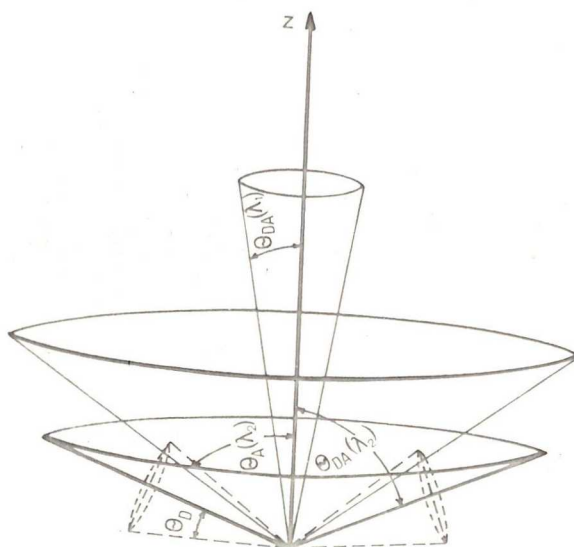
A bikromoforok és az akceptor polarizációs spektruma 330 nm-től a nagyobb hullámhosszak felé közel azonos; feltűnő az eltérés a donor sávjában. A donor-rész határpolarizációja 0,44, az akceptoré ebben a tartományban nullának vehető, a bikromoforé -0,18, a kéntartalmu vegyületnél -0,07. A spektrum emelkedése a bikromoforoknál meredekebb, mint a dimetil-POPOP-nál. Az egyenletből számított, az emissziós és abszorpciós oszcillátorok által bezárt θ szöget a különálló akceptor-modell esetén θ_A -val, a különálló donornál θ_D -vel, a bikromoforoknál θ_{DA} -val jelöltük; $\lambda_g=280$ nm és $\lambda_g=365$ nm hullámhosszu gerjesztésre a 4.1. táblázatban foglaltuk össze. Mint az a polarizációs spektrumokból is látható, a bikromoforok és a DMP hosszuhullámu abszorpciós sávjában az emissziós és abszorpciós oszcillátorok által bezárt szög megegyezik, $\theta_A \approx \theta_{DA} \approx 0^\circ$. A donor molekulánál a θ valamivel nagyobb, 18° -körüli érték. A hosszuhullámu tartományban az oszcillátorok a DMP molekulában a molekula hossz tengelyébe esnek, a bikromofor molekulákban a molekulák akceptor-részenek hossz tengelyében vannak. $\lambda_g = 280$ nm-es gerjesztő hullám-



4.4. ábra

A bikromofor anyagok és komponenseik polarizációs szinképe o, ill. ● jelekkel, és abszorpciós spektruma - - ill. jelekkel.

hossz esetén a bikromofor molekulák donor-részének abszorpciós és az akceptor-részének emissziós oszcillátora 68 , ill. 59 fokot zárnak be. A 4.5. ábrán a $\lambda_1=365$ és $\lambda_2=280$ nm-es gerjesztő hullámhosszaknál felrajzoltuk az



4.5. ábra

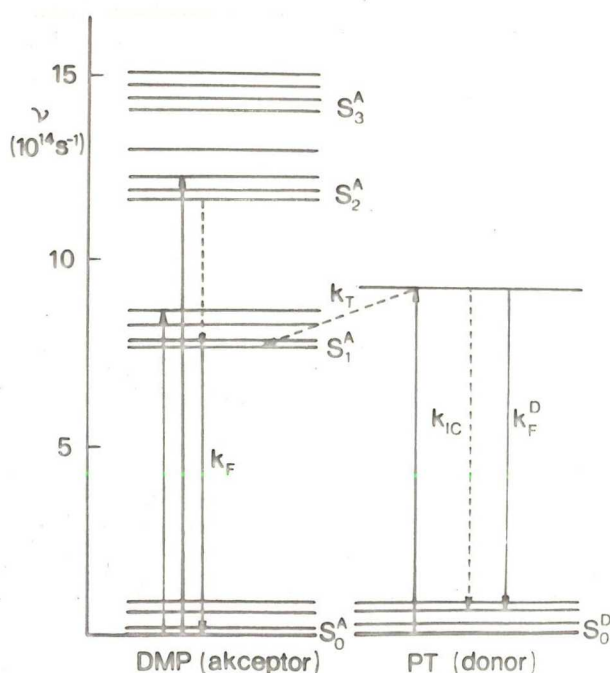
oszcillátorok elhelyezkedését a PT-CH₂-DMP molekulára. Az akceptor-rész emissziós oszcillátora z tengely irányu. $\theta_{DA} \lambda_1$ az akceptor-rész $S_O^A \rightarrow S_1^A$, $\theta_{DA} \lambda_2$ az akceptor $S_O^A \rightarrow S_2^A$ átmene- téhez rendelt abszorpciós oszcillátorának, $\theta_{DA} \lambda_2$ pedig a donor-rész abszorpciós oszcillátorának a z tengellyel bezárt szöge. θ_D a donor abszorpciós és emissziós oszcillátora közti szög.

Habár a vizsgált molekulákban az energiaátadás mechaniz- musa a kicsiny donor-akceptor távolság miatt nem lehet tisztán Förster-tipusu, érdekes megvizsgálni mekkora lehet az energia- átadás gyakorisága Förster-féle rezonanciás kölcsönhatást fel- tételezve. A 2.7. egyenlet alapján $\kappa^2=1$ orientációs faktor- ral számolva a donor- és akceptor-részek $R_O=4,6$ nm-es távolsá- ga mellett lenne egyenlő a sugárzásos átmenetek és az ET gya-

korisága, az energiaátadás idejére pedig $\tau = 1-5 \cdot 10^{-13}$ s adódik a feltételezhető 1-1,2 nm-es oszcillátortávolság mellett [15]. Ha a polarizációs méréseknek megfelelően a donor- és akceptor-oszcillátorok által bezárt szöget 70° -nak, és a molekulákat különállónak, de változatlanul 1 nm távolságban levőnek tekintjük, úgy R_0 -ra 3,2 nm-t és az átadás idejére $1,4 \cdot 10^{-12}$ s-ot, azaz 1 ps körüli értéket kapunk. Ha az átadás ilyen mechanizmussal menne végbe, ezt az időt kísérletileg mérni lehetett volna. Az energiaátadás ideje korábbi mérések szerint azonban 1 ps-nál kisebb [15, 16].

Ha figyelembe vesszük, hogy a rögzítő kötés miatt a donor -akceptor távolság ez utóbbi esetben csak 0,6-0,7 nm lehet, az energiaátadás ideje $1,6-0,6 \cdot 10^{-13}$ s. Mivel az erre vonatkozó kísérleti adatok szerint az ET ideje 1 ps-nál biztosan kisebb, ezekből az adatokból az ET jellegére nem lehet egyértelműen következtetni. Látszik azonban, hogy ez esetben a gyors ET-hez olyan molekula-rész távolság szükséges, amely mellett az energiaátadás már biztosan nem tisztán Förster-típusu.

A bikromofor vegyületeket alkotó molekulák energiaszint-rendszerét a [18] irodalom és a saját vizsgálataink alapján a következőképpen ábrázolhatjuk:



A vastag vonalak a nulladik vibrációs szinteket jelentik, a fölöttük levő három vonal az abszorpciós szinképekben erősebben elkülönülő vibrációs sávokat mutatja. A hagyományos jelek szerint a folytonos vonal a sugárzásos, a szaggatott vonal a sugárzás nélküli átmeneteknek felel meg. A DMP első gerjesztett állapotának valamelyik vibrációs szintjére történő gerjesztést vibrációs relaxáció követi a nulladik vibrációs szintre, majd onnan sugárzásos vagy sugárzás nélküli átmenet jön létre az alapállapotba. A bikromofor molekulákban ez a folyamat - Förster-féle mechanizmust feltételezve - a paraterfenil-rész gerjesztett állapotából való energiaátadás-sal indul, amit az ábrán k_T -vel jelöltünk és a mérések szerint $k_T \gg k_F^D > k_{IC}^D$. Elképzelhető olyan folyamat is, hogy a PT-résztől nem közvetlenül a DMP első gerjesztett állapotának nulladik vibrációs szintjére adódik át az energia, hanem valamelyik magasabb vibrációs szintre, és ezt követi a relaxáció és az $S_1 \rightarrow S_0$ átmenet.

A vizsgált vegyületekben az energiaátadás mechanizmusa valószínűleg hasonló a [9]-ben leírtakhoz, tehát a kicserélődési kölcsönhatás dominál. E feltételezés ellenőrzéséhez azt kellene megvizsgálni, hogy a kromoforokat összekötő lánc növelésével az energiaátadás gyakorisága exponenciálisan függ-e a távolságtól. További vizsgálatok lennének végezhetőek, ha a [30]-ban leírtakhoz hasonlóan a donor és akceptor vegyületeket egy rudszerű molekula két végére lehetne kötni. Érdekesnek látszik megnézni azt is, hogy az itt tanulmányozott TP-CH₂-DMP-hez és TP-CH₂-S-CH₂-DMP-hez hasonló bikromofor molekulákra, mint például a [52]-ben vizsgált transz-stilbén-CH₂-DMP molekulára fennállnak-e ezek az összefüggések és módosul-e az energiaátadás mechanizmusa.

ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatban bikromatikus anyagok intramolekuláris energiaátadásának és lumineszcenciajellemzőinek összefüggését vizsgáltuk. Célunk az volt, hogy a rendelkezésünkre álló bikromofor lézerfestékek fluoreszcencia paramétereit pontosan meghatározzuk, különös tekintettel a kvantumhatásfok és a polarizációs fok értékeire, valamint, hogy kísérleti eredményeinknek megfelelően az ezekben a vegyületekben lezajló energiaátadási mechanizmusok lehetőségeire következtetéseket vonjunk le.

Az első fejezetben irodalmi áttekintést adtunk azokról az elméletekről, melyek az energiaátadásra vonatkoznak, és az eddig vizsgált bikromatikus anyagok rendszeréről.

A második rész a fluoreszcencia-jellemzők kapcsolatának vázlatos leírása.

A harmadik és negyedik fejezetben részleteztük az alkalmazott mérési eljárásokat, a kapott kísérleti eredményeket és a következőket állapítottuk meg:

1. A bikromatikus anyagok abszorpciós szinképeiben jól elkülönül a donor és az akceptor sávja, de ez a szinkép nem egyszerűen az összetevő anyagok abszorpciós szinképeinek összege, hanem egy új sáv jelenik meg. Az új sáv megjelenését a donor-akceptor pár között létesült kötés okozza; a bikromofor abszorpciós sávjában a donor-rész abszorpciója változik meg a különálló vegyületéhez képest.
2. A bikromofor molekulák emissziós szinképe lényegében megegyezik az akceptor molekula fluoreszcenciájával. A donor-rész fluoreszcenciája olyan gyenge, hogy nem éri el az összetett vegyület fluoreszcenciás szinképe maximumának 2 %-át.
3. A kétfajta bikromatikus anyag kvantumhatásfoka nem tér el egymástól, és azonosnak vehető az akceptor molekula hatásfokával. A hosszabb hullámhossztartományban az anti-Stokesi hatásfokosítás megfigyelhető.
4. Az abszorpciós és emissziós szinképek közötti kapcsolatot részletesen vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az akceptorhoz és a bikromoforokhoz azonos, a kísérleti hőmérséklet-hez közeli effektív hőmérsékleti érték tartozik. Az oldal-

tok viszkozitásának növelésével az effektív hőmérséklet is nőtt.

5. Az abszorpciós és az emissziós szinképekből meghatároztuk a ν_0 tiszta elektronátmeneti frekvenciát, mely a dimetil-POPOP-nál és a bikromofor vegyületeknél megegyezett. A ν_0 és a kvantumhatásfok ismeretében a Strickler-Berg-egyenlet alapján kiszámítottuk a dimetil-POPOP és a bikromoforok oldatainak fluoreszcencia csillapodás idejét. KB. 2 % pontossággal kísérleti úton is meghatároztuk a csillapodási időket; ezek a számítottakkal meglepően jó egyezést mutattak, bár a bikromoforok lumineszcencia-jellemzői nem tesznek eleget a Strickler-Berg-formula levezetésénél használt feltevéseknek.
6. A vizsgált anyagok határpolarizációs szinképeiből következtettünk az abszorpciós és emissziós oszcillátorok elhelyezkedésére.
7. A Förster-egyenlet alapján kiszámítottuk a molekulák donor és akceptor-részeinek távolságát és az energiaátadás idejét. Az energiaátadás valószínűsége, kísérletileg mért ideje kisebb, mint az így számított érték, és a molekula-részek is közelebb vannak egymáshoz, mint ahogy a rezonanciás energiaátadási mechanizmus esetén feltételezzük. A fentiek is alátámasztják azt a véleményünket, hogy az energiaátadás mechanizmusában a kicserélődési kölcsönhatásnak van nagyobb szerepe.

A doktori értekezés a József Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézetében működő Lumineszcencia és Félvezető Tanszéki Kutatócsoportban készült.

Ezen a helyen szeretném megköszönni dr. Ketskeméty István egyetemi tanárnak, a fizikai tudományok doktorának a téma felvetését, azt, hogy az értekezés elkészítését az Intézetben lehetővé tette és munkámat értékes tanácsaival segítette.

Köszönettel tartozom dr. Kozma László egyetemi tanárnak, a fizikai tudományok doktorának az értekezés anyagának és szövegének megbeszélése során nyújtott hasznos észrevételeiért, utmutatásaiért, dr. Farkas Éva adjunktusnak a vizsgálatok során folyamatosan nyújtott sokoldalú és készséges segítségéért.

Ugyancsak köszönet illeti azokat a munkatársaimat, akik kísérleti munkám során segítséget nyújtottak, illetve gondos munkájukkal hozzájárultak a dolgozat formai kivitelezéséhez.

Irodalomjegyzék

- [1] Szalay L., Damjanovich S.: Lumineszcencia a biológiában és az orvostudományban, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.
- [2] Ketskeméty, I.: Az oldatok fluoreszcenciájának fizikai alapjai, doktori értekezés, Szeged, 1963.
- [3] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951.
- [4] Birks, J.B.: Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Interscience, London and New-York, 1970.
- [5] Weber, G.: Nature, 180, 1409 /1957/
- [6] Conrad, R.H., L. Brand: Biochemistry, 7, 777 /1968/
- [7] Schnepf, O., M. Levy: J. Am. Chem. Soc., 84, 172 /1962/
- [8] Leermakers, P. A., G. W. Byers, A. A. Lamola, G. S. Hammond: J. Am. Chem. Soc., 85, 2670 /1963/
- [9] Lamola, A. A., P. A. Leermakers, G. W. Byers, G. S. Hammond: J. Am. Chem. Soc., 87, 2322 /1965/
- [10] Breen, D. E., R. A. Keller: J. Am. Chem. Soc. 90, 1935 /1968/
- [11] Getz, D., A. Ron, M. B. Rubin, S. Speiser: J. Phys. Chem., 84, 768 /1980/
- [12] Speiser, S.: Appl. Phys., 19, 165 /1979/
- [13] Speiser, S., R. Katraró, S. Welner, M. B. Rubin: Chem. Phys. Letters, 61, 199 /1979/
- [14] Schäfer, F. P., Zs. Bor, W. Lüttke, B. Liphardt: Chem. Phys. Letters, 56, 455 /1978/
- [15] Kopainsky, B., W. Kaiser, F. P. Schäfer: Chem. Phys. Letters, 56, 458 /1978/
- [16] Kopainsky, B., W. Kaiser: Chem. Phys. Letters, 66, 39 /1979/
- [17] Kowski, A., Z. Kojro, M. Alicka: Z. Naturforsch., 35a, 1197 /1980/



- [18] Marowsky, G., H. Schomburg: J. Photochemistry, 14, 1 /1980/
- [19] Liphardt, Bodo, Bernd Liphardt, W. Lüttke: Opt. Comm. 38, 207 /1981/
- [20] Keller, R. A.: J. Am. Chem. Soc., 90, 1940 /1968/
- [21] Keller, R. A., L. J. Dolby: J. Am. Chem. Soc., 91, 1293 /1969/
- [22] Keller, R. A., L. J. Dolby: J. Am. Chem. Soc., 89, 2768 /1967/
- [23] DeMember, J. R., N. Filipescu: J. Am. Chem. Soc., 90, 6425 /1968/
- [24] Filipescu, N., J. R. DeMember, F.L. Minn: J. Am. Chem. Soc., 91, 4169 /1969/
- [25] Lamola, A. A.: J. Am. Chem. Soc., 91, 4786 /1969/
- [26] Latt, S. A., H. T. Cheung, E. R. Blout: J. Am. Chem. Soc., 87, 995 /1965/
- [27] Rauh, R. D., T. R. Evans, P. A. Leermakers: J. Am. Chem. Soc., 91, 1868 /1969/
- [28] Rauh, R. D., T. R. Evans, P. A. Leermakers: J. Am. Chem. Soc., 90, 6897 /1968/
- [29] Tyer, N. W. Jr., R. S. Becker: J. Am. Chem. Soc., 92, 1295 /1970/
- [30] Zimmerman, H. E., T. D. Goldman, T. K. Hirzel, S. P. Schmidt: J. Org. Chem. 45, 3933 /1980/
- [31] Ljovsin, V. L.: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956.
- [32] Dombi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma: Acta Phys. et Chem., Szeged, 10, 15 /1964/
- [33] Strickler, S. J., R. A. Berg: J. Chem. Phys., 37, 814 /1962/
- [34] Birks, J. B., D. J. Dyson: Proc. Roy. Soc., A275, 135 /1963/
- [35] Jablonski, A.: Acta Phys. Polon., 10, 193 /1950/
- [36] Ketskeméty, I., Marek N., Sárkány B.: Acta Phys. et Chem., Szeged, 4, 21 /1958/
- [37] Szalay, L., Gáti L., Sárkány B.: Acta Phys. Hung., 14, 217 /1962/

- [38] Szevcsenko, A. N., G. P. Gurinovics, A. M. Szarzszevsz-
kij: DAN SZSZSZR, 126, 979 /1959/
- [39] Szalay L.: Vizsgálatok az oldatok fluoreszcenciájának
polarizációjáról, doktori értekezés, Szeged, 1964.
- [40] Gáti L.: III. Országos Lumineszcencia Nyári Iskola, 1980,
Budapest, A lumineszcencia polarizációja
- [41] Melhuish, W. H.: J. Phys. Chem., 65, 229 /1961/
- [42] Weber, G., F. W. J. Teale: Trans. Faraday Soc., 54, 640
/1958/
- [43] Demas J. N., G. A. Crosby: J. Phys. Chem., 75, 996 /1971/
- [44] Gáti L.: Kandidátusi értekezés, Szeged, /1968/
- [45] Cehelnik, E. D., K. D. Mielenz, R. A. Velapoldi: J. Res.
Natl. Bur. Stand. A. 79A, 1 /1974/
- [46] Hilbert M., Farkas É.: IV. Országos Lumineszcencia Nyári
Iskola, 1981, Zalaegerszeg, A fluoreszcencia polarizáció
fokának meghatározása széles hullámhossztartományban po-
larizációs szűrőkkel.
- [47] Hámori I.: Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1980.
- [48] Szücs K.: Egyetemi doktori értekezés, Szeged, 1980.
- [49] Kenkre, V. M., R. S. Knox: Phys. Rev. B, 9, 5279 /1974/
- [50] Kenkre, V. M., R. S. Knox: Phys. Rev. Letters, 33, 803
/1974/
- [51] Dexter, D. L.: J. Chem. Phys., 21, 836 /1953/
- [52] Kowski, A., J. Kukielski, J. Kaminski: Z. Naturforsch.
34A, 1066 /1979/
- [53] Ketskeméty, I., Dombi J., Horvai R.: Ann. Phys., /Leipzig/
8, 342 /1961/