

**Akridin-vegyületek abszorpció és lumineszcencia
spektrumának vizsgálata LCAO módszerrel**

Doktori disszertáció

Írta: Sohajda Imre

Kecskemét, 1967.



Diss.

B 515



Tartalomjegyzék

Bevezetés	3. oldal
A disszertáció felosztása	3
I. fejezet	
A lumineszcencia fogalma és legjellemzőbb tulajdonságai	5
A lumineszcencia energetikai alapja	5
A lumineszcencia néhány alapvető tulajdonsága	7
A lumineszkálás osztályozása	9
A lumineszkáló anyagok csoportosítása	10
A lumineszcencia és a kémiai szerkezet közötti összefüggés	12
A lumineszcencia sugárzás szempontjából tekintetbe jövő hullámhosszak	13
A lumineszcencia néhány gyakorlati alkalmazása	13
Az akridinvázak vegyületek általános tulajdonságai	14
Az akridin vegyületek lumineszkálása	15
A lumineszcencia sugárzás kialakulásának elméleti kérdései	17
Konjugált vegyületek elektronszerkezete	23
Irodalom az első fejezethez	25
II. fejezet	
A fizikai rendszerek lehetséges elektronenergia értékeinek meghatározása	26
A molekulapálya /MO/ módszer alapgondolata	27
A Schrödinger egyenlet megoldásával kapcsolatos problémák	28
A variációs elv	28
Az LCAO módszer	30
A Slater-féle függvények	33
Az MO módszer használatának feltételei	34
Az MO pályák osztályozása	35
Az átfedések figyelembevétele	37
Az α és β paraméterek értékei heteromolekulákban	38
Többatomos molekulák elektronátmenetei	39

A molekula és az elektronfüggvények szimmetriasajátosságai	40. oldal
Többatomos molekulákra vonatkozó kiválasztási szabály	41
Az átmenetk meghatározása a C_2 szimmetriaosztályban	43
Irodalom a második fejezethez	44

III. fejezet

Akridinvegyületek abszorpciós spektrumának és lumineszcen- cia sugárzásának vizsgálata LCAO módszerrel	45
4,4'-divinilakridin	45
4,4'-dibutadiénakridin	67
4,4'-diaminóakridin	83
N-metil-4,4'-diaminóakridinium ion	98
Összefoglalás	114
Irodalom a harmadik fejezethez	120
Függelék	121

Bevezetés

Disszertációm témáját a fizikai optika egy fontos területéről, a lumineszkálás problémaköréből merítettem. Magyarországon e területen igen jelentős elméleti és gyakorlati kutatás folyik. A lumineszcencia különböző problémaköreit vizsgálja többek között a szegedi Lumineszcencia és Félvezető Akadémiai Kutatócsoport.

Dolgozatomban akridinszármazékok fényelnyelését és lumineszcencia sugárzását tettem vizsgálat tárgyává. Kiszámítottam LCAO módszerrel a 4,4'-diaminóakridin, 4,4'-divinilakridin, 4,4'-dibutadiénakridin valamint az N-metil-4,4'-diaminóakridin vegyületek π elektronjainak lehetséges energiaértékeit. A számításnál figyelembe vettem a heteroatom/heteroatomok/ jelenléte miatt szükséges korrekciókat, az analóg szénhidrogénekhez képest. A lineárkombinációk képzésében a C és N atomok 2p atomi pályáit használtam fel figyelembevételével, hogy a szóbanforgó molekulák a C_2 szimmetriaosztályba tartoznak. A kapott elektronenergiákat szemelőtt tartva a megfelelő elektronátmenetektől következtettem az abszorpciós és lumineszcencia spektrumra.

Végül megadtam a megfelelő átfedési integrálokat, amelyek figyelembevételével ismételten kiszámítottam a fontosabb elektronátmenetek energiáit. A kapott eredményekből levontam a megfelelő következtetéseket.

A disszertáció felosztása

Az első fejezetben összefoglalom a lumineszcencia sugárzás legfontosabb ismertető jegyeit, a lumineszcencia és a kémiai szerkezet közötti összefüggést, valamint a lumineszcencia sugárzás kialakulásának elméleti kérdéseit. Ugyancsak itt szólok a dolgozatom témáját adó akridin vegyületek általános tulajdonságairól, lumineszkálásukról. Végül röviden ismertetem a konjugált vegyületek elektronszerkezetét, mivel az abszorpció és az emisszió az akridin vegyületek e kötéstípusával kapcsolatos.

A második fejezetben a használt MO közelítés LCAO módszerének alapgondolatát és kivitelezési módját ismertetem szemelőtt tartva, hogy a vizsgált molekuláim heteroatomot tartalmaznak. Itt foglalkozom a többatomos molekulák elektronátmeneteivel és az átmenetekre vonatkozó kiválasztási szabályokkal. A kiválasztási szabályok megadásánál figyelembe veszem a molekula és az elektronfüggvények szimmetriatulajdonságait.

A harmadik fejezet tartalmazza saját meggondolásaimat, számításaimat és a belőlük vont következtetéseket.

I. Fejezet

A lumineszcencia fogalma és legjellemzőbb tulajdonságai

A természetben előforduló világító testeket két nagy csoportra osztjuk. Vannak önvilágító és megvilágított testek. A megvilágított testek a rájuk eső sugarak visszaverésével válnak láthatóvá. Az önvilágítók a természetes és mesterséges fényforrások. A fényforrások fénykibocsátásának erőssége az esetek többségében hőmérsékletükkel van összefüggésben. Azonban a fénykibocsátásnak nem minden esetben a magas hőfok az előfeltétele. Vannak olyan anyagok, amelyek alacsony hőfokon is világítanak. Ide tartoznak a lumineszkáló anyagok. A lumineszcencia sugárzást " hideg fénynek " is szokás nevezni, mert sugárzásához nem szükséges hő.

A lumineszcencia sugárzás fogalmának meghatározásánál tekintettel kell lenni arra, hogy a meghatározás teljes egészében ráilljen a lumineszkálás folyamatára, és segítségével meg tudjuk különböztetni más jellegű sugárzásoktól. /pl. Cserenkov sugárzás, visszavert fény stb./ Ennek alapján LJOVSIN [4] a következőképpen adta meg a lumineszcencia definícióját: " A lumineszkálás gerjesztett, összetett részecskék vagy belőlük alkotott fizikai rendszer saját, termikusan kiegyensúlyozatlan sugárzása ".

Összetett részecskéken itt ionokat, atomokat, molekulákat és ezek összetételeit kell érteni. A lumineszkálás másik meghatározása WIEDMANN és VAVILOV-tól [4] származik. Mégpedig: " Lumineszkálásnak nevezzük a test hőmérsékleti sugárzásával szembeni többletsugárzását, ha ez kb. 10^{-10} sec-ig vagy tovább tart ".

A lumineszcencia sugárzás legjellemzőbb tulajdonságainak a következők tekinthetők:

- a. legalább 10^{-10} sec-ig tart
- b. másodrangú ütközések segítségével kioltható
- c. szelektív
- d. inkohereus

E tulajdonságok figyelembevételével lehet a lumineszcencia sugárzást másfajta sugárzásoktól megkülönböztetni.

A lumineszcencia energetikai alapja

Ahhoz, hogy egy anyag sugárzást bocsájtson ki, vagyis fényforrássá váljék előzőleg megfelelő mennyiségű energiát kell atomjaival közölni, vagyis

gerjesztteni kell az atomot. A gerjesztés energiafelvétel és a gerjesztési energia alakul át sugárzási energiává. Gerjesztésre minden olyan folyamat alkalmas, amely az atomoknak energiát ad át.

Igy pl. az egyes esetekben fényelnyelés is lehet a fénysugárzás energiaforrása. A fény és az anyag kölcsönhatása azonban csak bizonyos esetekben vezet fénykibocsájtásra. Ugyanis fény hatására az anyagok különböző-képpen viselkedhetnek:

- 1./ A fény akadály nélkül áthatol az anyagon. /átlátszó az anyag/
- 2./ A fény fotonjainak az anyag molekuláival való ütközésekor sem a fotonok, sem a molekulák energiáiban változás nem következik be, tehát rugalmas ütközés esete áll fenn. /fénytörés, visszaverődés/
- 3./ A fényt az anyag abszorbeálja. A fény elnyelésével az anyag molekuláiban is változás jön létre. Ez a változás rendszerint az elektron-állapotok /pályák/ megváltozásában jut kifejezésre. Az elektronok magasabb energiájú pályákra kerülnek. Természetesen az atommag is gerjesztődhet.

A gerjesztett állapot labilis. A gerjesztett elektron a fölös energiáját igyekszik leadni valamilyen formában. Ez többféleképpen valósulhat meg:

- a./ A leadott energia fotokémiai reakciót vált ki.
- b./ Az elektron a fölös energiáját a rendszerben jelenlévő olyan molekulának adja át, amely nem képes lumineszcencia sugárzás kibocsájtására. Az ilyen molekulák általában hővé változtatják fölös energiájukat.
- c./ Az elektron gerjesztéséből adódó energia valamely molekulán belüli kémiai kötés meglazulására /predisszociációra/ használdik fel. Predisszociációkor a kötés nem bomlik fel teljesen, a molekula megfelelő nagyságu energialeadásával /általában hő/ újra stabilizálódik.
- (2) d./ A felszabaduló energia fénné alakul, azaz lumineszcencia sugárzás jön létre. A tapasztalat azt bizonyítja, hogy ilyenkor sem a teljes elnyelt energia alakul vissza fénné, hanem egyrésze hőenergiává lesz. Ennek következménye, hogy a lumineszkálás alkalmával kibocsájtott fény mindig kisebb energiatartalmu, azaz nagyobb hullámhosszu mint az elnyelt fény. Rendszerint az emittált fény intenzitás szempontjából sem éri el az elnyelt fény intenzitásának értékét.
- e./ Az elektron gerjesztett állapotból alapállapotba ugrásakor felszabaduló energia közvetlenül hővé alakul.

Egyes kémiai reakciókban felszabaduló energia közvetlenül gerjeszti fénysugárzásra az atomokat anélkül, hogy a fénysugárzáshoz egyébként szükséges magas hőmérsékletre felhevítené a rendszert. Ilyen esetekben kémiai lumineszcenciával állunk szemben.

A lumineszcencia néhány alapvető tulajdonsága

- 1./ A lumineszkáló anyag adott idő alatt csak bizonyos mennyiségű fényt képes elnyelni. A többi fényt vagy visszaveri, vagy átengedi, vagy elhajlítja.
- 2./ Jellemző a lumineszkáló anyagokra az az arányszám, amely megmutatja, az illető anyag az abszorbeált fényenergia hány százalékát képes emittálni. Ez az arányszám a lumineszkálás hatásfoka.
- 3./ Lumineszcencia keltésére közvetlen fényforrásból származó fény éppen úgy alkalmas mint szórt fény. A gerjesztő fénynek a spektrális eloszlása és intenzitása lényeges. A lumineszkálás gerjesztését nem az anyag által elnyelt összes sugarak, hanem csak meghatározott szinképterülethez tartozó sugarak hozzák létre. Az emisszió szempontjából nem lényeges, hogy az anyag a fényt milyen irányból kapja. A kibocsájtás minden irányban egyenlő. Ha a lumineszcencia sugárzás egy része sugárzásra képes részecskéket ér, ott újabb, ún. szekundér lumineszcencia jön létre [2].
- 4./ A lumineszcencia sugárzást az szerint, hogy a gerjesztést követően mennyi ideig tart, feloszthatjuk fluoreszkálásra és foszforeszkálásra. Ha az abszorpció és emisszió között lefolyó idő 10^{-9} sec nagyságrendű, akkor a sugárzást fluoreszkálásnak nevezzük, ha a fényemisszió 10^{-9} sec-nál hosszabb idő múlva jelentkezik, foszforeszkálásról beszélünk.
- 5./ Sok esetben a lumineszcenciára képes anyag várt sugárzása elmarad, valamilyen kísérőanyag jelenléte miatt. E jelenség a kioltás, a kísérőanyag a kioltó anyag. A kioltó anyagok a tapasztalat szerint nagyon különbözőek lehetnek.
- 6./ Gerjesztéskor és a világítás kialvásakor az illető anyag elektromos vezetőképessége és dielektromos állandója megváltozik.
- 7./ Az abszorpció és emisszió az anyag szerkezetével kapcsolatos. Az abszorpciós és emissziós szinkép jellegéből hasznos következtetéseket tudunk levonni az illető anyag atomszerkezetére vonatkozóan [3].

Ugyanis az atom csak olyan fényt képes elnyelni, amelynek $h\nu$ energiája pontosan egyenlő két lehetséges az atom két lehetséges elektronenergia szintjének különbségével. h a Planck féle állandó, ν a fény frekvenciája/ Itt az atomok szinképei gázfázisban jól meghatározott vonalakkól állnak. Bonyolultabb molekulák oldata, vagy szilárd testek esetén ez a helyzet megváltozik. Itt az abszorpciós szinkép egy vagy több maximumot mutat és nagyobb hullámtartományokat foglal magába. Hasonló a helyzet az emissziós szinképeknél is. Gáz alaku egyszerű molekulák esetén a kibocsátott fény szinképe vonalas, bonyolultabb molekulák esetében folytonos egy vagy több maximummal.

8./ A lumineszcencia sugárzás igen lényeges jellemzője a világítás polárossága, amit a polárosság mértékével szokás jellemezni.

A fentiekben felsorolt alapvető lumineszcencia jellemzők általában kapcsolatban állnak egymással. A lumineszcencia jelenségek kutatásának célja ezen jellemzők értékének megállapítása, különböző befolyásoló tényezőktől való függésük, valamint a köztük fennálló lehetséges kapcsolatok felderítése. A lumineszcencia jellemzők kapcsolataiban alapvetőnek lehet tekinteni az abszorpciós és emissziós spektrumok között fennálló összefüggéseket, valamint a lumineszkálásra képes részecskék és a környezet közötti kölcsönhatásokat. Az abszorpciós és emissziós szinképek kapcsolatában nagyjátalánosságban érvényes LOMMEL-STOKES [4] statisztikus jellegű törvénye, mely szerint: " A molekulák rendszerének emissziós maximuma a kisebb frekvenciájú hullámok felé tolódik el az abszorpciós maximumhoz képest ". Ugyancsak igen általánosnak mondható a LJOVSIN által megfogalmazott és BLOHINCEV által elméletileg megalapozott tükrörszimmetria szabály, mely szerint: " A rezgésszám függvényében megfelelően ábrázolt abszorpciós és emissziós szinképek a metszéspontjukban a frekvencia tengelyre bocsátott merőlegesre vonatkozólag tükrörszimmetrikusak ". [4] Kísérleti tény, hogy minden esetben fellép az abszorpciós és emissziós szinképek átfedése az ún. antistokesi gerjesztés tartománya. Ugyanakkor azt is meg kell említeni, hogy a nagyobb sűrűségű lumineszkáló anyagok többségének emissziója azonos spektrális összetételű, bármilyen rezgésszámmal gerjesztjük is a rendszert. Végeredményben tehát sűrű közegben a lumineszkálás szinképe független a gerjesztő fény hullámhosszától. Az antistokesi tartomány, valamint a lumineszcencia spektrum függetlensége a gerjesztő fénytől arra utal, hogy a lumineszkáló részecskék termikus kölcsönhatásban vannak környezetükkel.

Az abszorpció és emisszió szinkép fentiekben felsorolt legalapvetőbb összefüggéseivel számos kutató foglalkozott, és ezen törvényeket újabb és újabb vizsgálatokkal ellenőrizték, bizonyos módosításokat hajtottak végre azokon. [5].

A lumineszkálás osztályozása

A lumineszkálás osztályozása meghatározott jegyek alapján történik a kitűzött célnak legmegfelelőbb szempontok figyelembevételével. Az irodalomban [4] előforduló osztályozások legfontosabb formái:

- 1./ A lumineszcencia jelenségeknek kinetikájuk jellege szerinti osztályozása.
- 2./ A világítási folyamatok felosztása időtartalmuk szerint.
- 3./ Osztályozás a gerjesztés módja szerint.
- 4./ Rendszerezés kémiai szempontok szerint.
- 5./ A lumineszkáló anyagok rendszerezése rendeltetésük szerint.

Tudományosan legjobban megalapozott az 1. pont szerinti osztályozás, amely a világítás folyamatait kinetikájuk alapján csoportosítja. A világítás folyamatának kinetikája szempontjából döntő jelentőségűek azok a részecskék amelyek közvetlenül résztvesznek az emisszióban és az emissziót megelőző folyamatokban. Ismert olyan világítási jelenség, amely olyan folyamatokkal függ össze, amely az energiaelnyeléstől kezdve az emisszióig egy centrumon /molekulán, atomon, ionon/ belül teljesen kifejlődik. Az ilyen típusú sugárzás tehát a közeg többi anyagától elkülönített részecskék határain belül fejlődik ki. Ezért diszkrét centrumok világításának nevezik. [4]

A világítás másik típusába az ún. rekombinációs világítás tartozik. Ez akkor következik be, amikor a világítás centrumának a gerjesztés folyamán elkülönült részecskéi egyesülnek. Egyesülésükkor a felszabaduló energia az illető részecskét gerjesztett állapotba hozza, amely azután lumineszcencia sugárzás kíséretében megy át alapállapotba.

Mindkét világítás lehet önálló és kényszerített emisszió is. Önállóan nevezzük a világítást akkor, ha a molekula gerjesztett állapotból alapállapotba külső behatás nélkül jut. Kényszeremisszió esetén a világítás csak külső tényezők hatására indul meg. /pl. hőmérséklet változás/ [4]

A lumineszkáló anyagok csoportosítása

A lumineszcencia sugárzásra képes anyagokat luminofóroknak nevezzük.

A luminofórok csoportosítása a [4] szerint:

1./ Szervetlen molekuláris luminofórok:

Ezen belül:

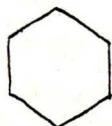
- a./ Ritka földfémek világitása
- b./ Platinocianid vegyületek világitása
- c./ Uranilvegyületek világitása
- d./ Wolframátok és molibdátok világitása
- e./ Izomorf⁺ vegyületek világitása
- f./ Egyes elemek világitása különböző halmazállapotokban

2./ Szerves molekuláris luminofórok:

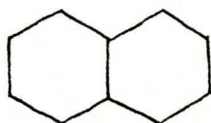
Ezen belül:

- a./ Egyszerű aromás vegyületek világitása

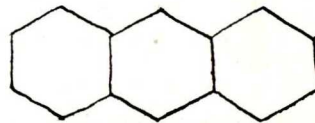
pl.



benzol



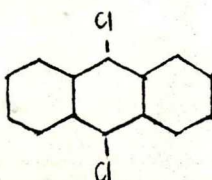
naftalin



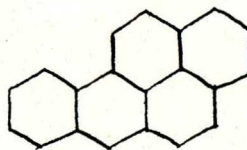
antracén

- b./ Policiklusos aromás szénhidrogének és származékaik világitása

pl.



9-10-diklórantracén



benzpirén

- c./ Oldalláncban szubsztituenseket tartalmazó összetett aromás vegyületek világitása.

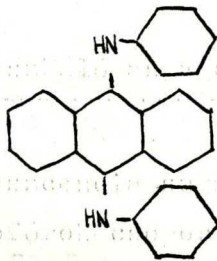
pl.

/lásd a 11. oldalon/

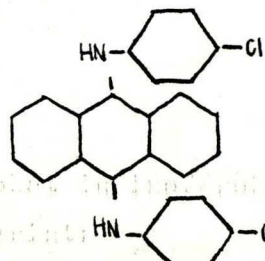
Izomorf⁺ : jelentése, olyan anyagok amelyek csak abban az esetben világitanak, ha szilárd oldatot képezve más anyag kristályrácsába beépülnek.

Izomorf lumineszkáló kristályokat képező párok pl. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$,

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ stb.



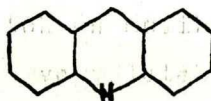
9-10-difenildiaminóantracén



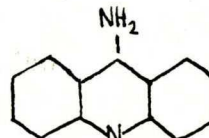
para 9-10-diklórfenil-diaminóantracén

d./ Akridinvegyületek világítása

pl.



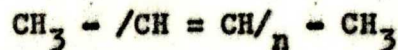
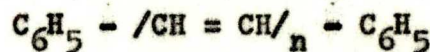
akridin



9-aminóakridin

e./ Poliének világítása

pl.



f./ Festékek világítása

pl.

rodamin B extra

uranin lugos oldatban

3./ Kristályfoszforok világítása

A kristályfoszforok szervesetlen kristályos anyagok, melyek kristályosodásukkor rendszerint nehéz fémekkel szennyezettek. Ezek az anyagok mind gerjesztéskor, mind gerjesztés után világitani képesek. A világitás - kinetikájuk más jellegű mint az előzőekben felsorolt lumifóroké.

pl.

ZnS $CuCl_2$ -vel szennyezve

CaS Bi, Na -val szennyezve

A lumineszcencia és a kémiai szerkezet közötti összefüggés

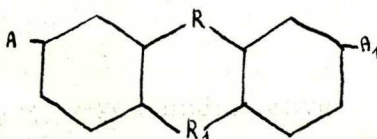
Ahhoz, hogy egy anyag lumineszkálásra képes legyen szükséges, hogy:

- 1./ Az ultraibolya /U.V./ vagy látható fény tartományának fotonjaival gerjeszthető elektronjai legyenek.
- 2./ A gerjesztett energiát az U.V. vagy látható fény tartományában részben képes legyen kisugározni.

Mivel a lumineszcencia létrejöttét sok tényező befolyásolja, arra a kérdésre, hogy mely anyagok lumineszkálnak, jelenleg csak a gyakorlati tapasztalatok figyelembevételével lehet válaszolni. Néhány ilyen gyakorlati szabály, amely az irodalomban [6] található a következőkben foglaltató össze:

/Szervesvegyületekkel kapcsolatos gyakorlati szabályokat említek meg, mert dolgozatom témája e luminofórokkal kapcsolatos/

- 1./ A lumineszkáló vegyületek zöme olyan vegyületek közül kerül ki, amelyekben legalább 4 kettőskötés szerepel. Alifás szénhidrogének még négy vagy ennél több kettőskötések esetén sem lumineszkálnak. Alifás ketonok, poliénkarbonsavak, ezek észterei között találunk lumineszkálókat. A legtöbb alifás vegyület azonban nem lumineszkál.
- 2./ A lumineszcenciát általában olyan elektronok képesek létrehozni, amelyek sok atompaghoz tartoznak. Ilyen eset áll fenn a konjugált kettőskötés esetén .
- 3./ Általában olyan molekulák lumineszkálnak, amelyek többé kevésbé lapszerű térszerkezetűek /síkmozlekulák/, és az aromás gyűrűk atomjai nem rotálnak. A molekula síkja a π elektronpályák csomósíkja. Ilyen oldatban lumineszkáló anyagok igen tekintélyes részének alakpélete a következő:



Ahol R : O, S vagy N atom
 R₁: C vagy N atom
 A, A₁: auxokrom csoportok

Auxokrom csoportoknak az abszorpciót növelő atomcsoportokat nevezzük. Az auxokrom csoportok eltolhatják az abszorpciós és emissziós szinképet vagy a nagyobb, vagy a kisebb hullámhossz tartomány irányába. Azokat a csoportokat /gyököket/ amelyek a szinképet a hosszú hullámok irányába tolják el batokrómoknak, azokat pedig amelyek a rövid hullámok felé tolják el hipszokrómoknak nevezzük. A lumineszkáló anyagoknál észrevettek egyes különösen gyakran előforduló csoportokat. Ezek az ún. fluorofór csoportok. Ilyen pl. két benzolgyűrű között elhelyezett zárt gyűrű. A lumineszcencia intenzitását egyes gyökök növelhetik, más gyökök csökkenthetik. Vannak olyan szubsztitúciós csoportok is, amelyek igen nagy mértékben, vagy teljesen megszüntethetik a lumineszcenciát.

A fent leírt gyakorlati szabályok többé kevésbé összhangban állnak az alábbi, csak részben bizonyított energetikai elvvel:

A fény-emisszió csak akkor jöhet létre, ha az emisszióhoz szükséges energia kisebb, mint a predisszociációhoz szükséges energia. E feltétel alifás vegyületek esetén általában nem áll fenn, míg aromás gyűrűt tartalmazó vegyületeknél inkább teljesül.

A lumineszcencia sugárzás szempontjából tekintetbe jövő hullámhosszak

1./ A látható spektrum:

7200 - 4000 Å-ig azaz a vöröstől az ibolyáig terjed.

Ezen belüli tartományok:

7200 - 6450 Å	vörös
6450 - 5950 "	narancs
5950 - 5450 "	sárga
5450 - 4800 "	zöld
4800 - 4400 "	kék
4400 - 4000 "	ibolya

2./ U.V. zóna

Közele U.V. zóna: 4000 - 3000 Å

Rövidebb U.V. zóna: 3000 - 2000 "

Schumann zóna : 2000 - 1200 "

Az utóbbi két tartomány távoli U.V. zónának is nevezik.

A lumineszcencia alkalmazásának néhány gyakorlati vonatkozása

A lumineszkáló anyagoknak ma már számos felhasználási területe van.

Ezek közül a legismertebbek [4] a következők:

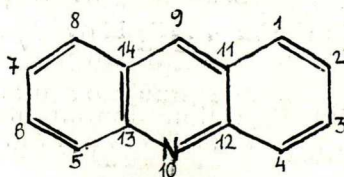
- 1./ Fénytechnikai alkalmazás, amikor különböző világító készítmények alapanyaga a luminofór. /pl. dekoratív célok, színházi és egyéb színhatás stb./
- 2./ Készítenek lumineszkáló lámpákat, amelyek energetikai szempontból előnyösebben használhatók mint az izzólámpák.
- 3./ Felhasználják a lumineszkáló anyagokat különböző sugarak, így röntgen, rádióaktív és ultraibolya sugarak vizsgálatánál is.
- 4./ A kristályfoszforok /pl. CdS nehézfémionnal szennyezve/ katód-sugaras készülékekben /pl. katódsugár- oszcillográf, elektronmikroszkóp, TV stb./ széles körben alkalmazzák.
5. / Az egyes anyagokat a lumineszcencia segítségével vizsgálják, a lumineszcencia analízis keretein belül.
- 6./ A luminofórokat széles körben alkalmazzák textil-színezékek készítésére is. Egyik központi kérdés e területen az optikai fehérítés problémája, [6].

x x
x

Eddigiekben a lumineszcencia legalapvetőbb probléma köreit érintettem. Dolgozatomban az akridin-származékok lumineszcenciájával kívánok foglalkozni, így szükségesnek tartom a lumineszkáló anyagok csoportosításánál / 7. oldal/ 2/d. pontban említett akridinvázis vegyületek általános tulajdonságait [1] kissé részletesebben bemutatni.

Az akridinvázis vegyületek általános tulajdonságai

Az akridint először kőszénkátrányból leválasztott antracénből izolálta CARO és GRAEBE [1]. A szerkezetbizonyító kísérletek /BERNTHSEN, BESTHORN [1] stb./ igazolták, hogy az akridin azonos -- az irodalomban használt számozás szerinti -- 10-azaantracénnel.



akridin

Strukturája analóg az antracén strukturájával, amit a röntgendiffrakciós vizsgálatok és az ultraibolya abszorpciós spektrum nagy hasonlósága is bizonyít. Az alapváz N tartalmánál fogva bázikus tulajdonságu, ami a N atomon lévő magános elektrópárral magyarázható. Gyűrűrendszere aromás jellegű, amit kémiai reakciók is bizonyítanak: szubsztitúciós reakciókban való részvételre inkább hajlik, mint addícióra. Az elektrofil szubsztitúciók viszonylag nehezen, nukleofil szubsztitúciók könnyebben játszódnak le. A minenkori szubsztitúció iránya az akridinváz elektroneloszlásától függ. Az alapállapotú akridinváz elektroneloszlását LONGUETT-HIGGINS, COULSON [7] molekulapálya módszerrel kiszámították.

A szubsztitúciós származékok magukon viselik az alapváz aromás és bázikus sajátosságait, természetesen a szubsztituensek természetétől függő módosítással. Oxidációs és redukciós folyamatok az akridinváz középső gyűrűjét támadják meg. Az előbbi viszonylag nehezen, az utóbbi könnyebben lejátszódik.

Fizikai tulajdonságaik közül az optikai sajátosságokat emelem ki. Az akridin és származékai általában színesek, többségük oldatban és kristályos halmazállapotban is lumineszkálnak.

A gyakorlati életben mint színezékek, fehérítőanyagok és gyógyszerek nyernek felhasználást.

Az akridinváz vegyületek lumineszkálása

Az akridinvegyületek közül a 9-aminóakridin, 3-aminóakridin, 3, 6-diaminóakridin, sósavas-3, 6-diaminóakridin valamint a 9, 9'-biakridil NN'-dimetildibromid optikai sajátosságait TARASZOVA [8] vizsgálta meg / a szerkezeti képletek az 1. sz. mellékleten/.

E szerző megvizsgálta az abszorpciós és emissziós szinképek alakját, a hőmérséklet hatását a szinképekre, a tükörszimmetria szabály érvényesülését, valamint a hőmérséklet hatását a világítás hatásfokára.

Kutatásai a következő eredményekre vezettek:

1./ Az abszorpciós és emissziós szinképek alakja:

Az Abszorpciós és emissziós szinkép széles sávokból áll, rendszerint egy, esetleg több maximummal. A szinképek jellegét a szubsztituensek kémiai természete, száma és molekulán belüli elhelyezkedése döntő mértékben befolyásolja.

TARASZOVA kísérletei szerint az akridinszármazékoknál:

- a./ A szubsztituensek kémiai természete a szinképek alakjára van hatással.
- b./ A szubsztituensek molekulán belüli elhelyezkedése az abszorpciós sávok számát és maximumainak elhelyezkedését befolyásolja.
- c./ A szubsztituensek számának illetve minőségének megváltoztatása a molekulán belül az abszorpciós sávok spektrumában való eltolódásához, ill. új maximumok megjelenéséhez vezet.

2./ A t ü k ö r s z i m m e t r i a s z a b á l y é r v é n y e - s ü l é s e :

A 3,6-diaminóakridin, sósavas - 3,6-diaminóakridin, a 9,9'-biakridil NN'-dimetildibromid abszorpciós és emissziós szinképére jól teljesül a tükrörszimmetria szabály. A szinképek alakjából a Lomael-Stokes törvény érvényessége is leolvasható.

3./ A h ő m é r s é k l e t h a t á s a a s z i n k é p e k r e :
Az akridinszármazékoknak mind az abszorpció, mind az emisszió képessége megváltozik hőmérsékletváltozás hatására.

a./ A hőmérsékletcsökkenés mind az emissziót, mind az abszorpciót növeli.

Az abszorpciós és emissziós szinkép megváltozása azonban nem azonos. A világítás hatásfokának növekedése nagyobb mint az abszorpció növekedése.

b./ A hőmérséklet növekedésekor az abszorpció csökken, a csökkenés mértéke az illető sávnak a spektrumban való helyzetétől függ. Az abszorpció csökkenésének mértéke lassabb mint az emisszió hatásfokának mértéke.⁺

Tehát: a hőmérséklet emelkedésekor a világítás hatásfoka csökken, hőmérséklet csökkenéskor a világítás hatásfoka nő. A vizsgálatokból az is kiderül, hogy az anyag abszorbeáló képességét a hőingadozás nagyobb mértékben befolyásolja, mint az emittáló képességét. E változások magyarázatát a következőképpen lehet magyarázni: A hőmérséklet emelkedése általánosságban kettős hatást fejt ki lumineszkáló oldatoknál:

a./ Csökkenti az oldat viszkozitását, ami a világítás hatásfokának csökkenését eredményezi.

b./ Megnöveli a molekulák rezgéseit, ami tiszta hőmérsékleti kioltáshoz vezethet.

mértéke⁺ helyett : csökkenése

A lumineszcencia sugárzás kialakulásának elméleti kérdései

1./ Az emissziós szinképet meghatározó tényezők:

A luminoforok sugárzását az emittáló centrum összetétele és szerkezete valamint a környező közeg hatása határozza meg.

Az emissziós szinképet meghatározza:

a./ Az emittáló centrum elektronrendszerének energiaszintjai

b./ Az energiaszintek multiplicitása /singulett, triplett/

c./ A szintek közötti átmenetek valószínűsége.

A felsorolt tényezők mellett a környező közegnek módosító hatása van az emissziós spektrumra, amennyiben

a./ Az energiaszintek külső tényezők hatására felhasadhatnak

b./ Megváltoztatja az átmenetek valószínűségét

c./ Az elektronok termikus hatás következtében az u.n. metastabil szint-ről kiszabadulhatnak és magasabb vagy alacsonyabb szintre kerülhetnek. Metastabil szinten olyan energiaszintet értünk, amelyről az alóbbi szintre való átmenet valószínűsége kicsiny.

d./ Az elektronok különböző energiájú rezgési szinteken termikusan átrendeződnek.

e./ Magas hőmérsékleten nagy rezgési energiájú centrumok jelennek meg.

Az abszorpció és ill. emissziós szinkép vizsgálata tehát lehetővé teszi az abszorbeáló és emittáló centrum elektronrendszerének megismerését, következtethetünk az egyes energiaszintek közötti átmenetek valószínűségére, valamint a magok rezgési illetőleg a molekula forgási állapotaira. A szinképek értékelésénél minden esetben a környezet hatását is figyelembe kell venni.

2./ A különböző világításfajták keletkezése:

VAVILOV és LJOVSIN [4] vizsgálatai szerint egyes anyagok - megfelelő körülmények között - különböző időtartamu és hullámhosszu sugarak kibocsátására képesek. Így ismerünk rövid ideig tartó világítást, mely a gerjesztés megszűntével gyakorlatilag megszűnik, és hosszú ideig tartó világítást, amely esetén a világítás folyamata a gerjesztés után is tart.

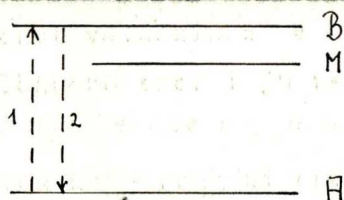
Ez utóbbit utóvilágításnak nevezzük. Az utóvilágításnak két fajtáját különböztetjük meg:

a./ Az egyik a hőmérséklet csökkenésekor fokozatosan csökkenő, amelynek spektruma azonos a rövid ideig tartó világítás spektrumával. Ez az úgynevezett tartós kényszer világítás.

b./ A hőmérséklet csökkenésekor gyorsan erősödő, melynek szinképe a hosszabb hullámok felé tolódik el, a rövidideig tartó világítás spektrumához képest. Ez a tartós spontán világítás.

A különböző világításfajták keletkezését JABLONSKI [9] a következőképpen magyarázza. Az emissziós szinképet a sugárzó centrum elektronenergiarendszere határozza meg. Feltételezi, hogy a gerjesztetlen molekula A energiaszintje és a gerjesztett molekula elektron B energiaszintje között egy M energiaszint van. Nagyságrendi viszonyukat a következő egyenlőtlenséggel lehet megadni: $B > M > A$. Az elektron átmenetekkel kapcsolatban a következő kikötést teszi: megengedett az $A \leftrightarrow B$ átmenet, az $M \leftrightarrow A$ átmenet tiltott, vagy kicsi a valószínűsége.

a./ A rövidideig tartó spontán világítás keletkezésének értelmezése:



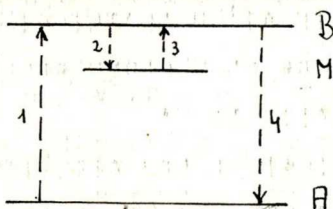
1. ábra

1 : gerjesztéskor az elektron az A energiaszintről B energiaszintre jut.

$A \rightarrow B$ átmenet

2 : Az elektronnak a B szintről A szintre ugrását 10^{-9} sec ideig tartó sugárzás kíséri. $B \rightarrow A$ átmenet.

b./ A tartós kényszervilágítás keletkezésének értelmezése:



2. ábra

1 : Gerjesztéskor az elektron az A energiaszintről B szintre jut.

$A \rightarrow B$ átmenet

2 : Az elektron a metastabil M energiaszintre jut a B szintről.

$B \rightarrow M$ átmenet

3 : Az elektron hőmozgás, következtében kiszabadul az M szintről és visszakerül a B szintre.

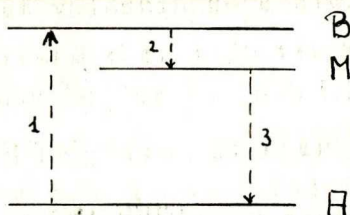
$M \rightarrow B$ átmenet

4 : A B szintről A szintre történő elektronugrást kb. 10^{-9} sec ideig tartó sugárzás kíséri.

$B \rightarrow A$ átmenet

Az elektron tartózkodási ideje /valószínűsége/ az M szinten a hőmérséklettől függően általában 10^{-3} sec-től 1 sec-ig lehets. Az M szinten való tartózkodás teszi hosszantartóvá a világitást. A tartós világitás e formájának szinképe azonos a rövid ideig tartó világitás szinképével, mivel a $B \rightarrow A$ átmenet határozza meg mindkét esetben a kibocsájtott energiakvantumok nagyságát.

c./ A tartós spontán világitás mechanizmusa:



3. ábra

1 : A molekula gerjesztése : $A \rightarrow B$ átmenet

2 : Az elektron metastabil M szintre jut : $B \rightarrow M$ átmenet

3 : Az elektron a metastabil M szintről az A energiaszintre ugrik.

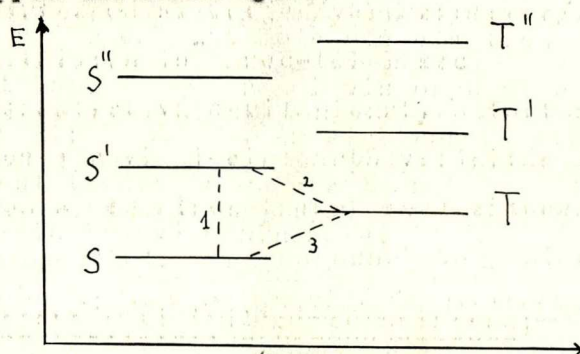
$M \rightarrow A$ átmenet.

E világitás olyan alacsony hőmérsékleten játszódik le, amelyhez tartozó hőmozgás nem képes az elektront az M szintről a B szintre emelni. Így a kis valószínűségű $M \rightarrow A$ átmenet valósul meg. Az $M \rightarrow A$ elektronátmenetnek megfelelő fénykvantum emittálódik. Mivel az M és az A szint energiakülönbsége kisebb mint a B és az A szint energiakülönbsége, ezért e típusú világitás spektruma a kisebb rezgésszámok felé tolódik el, a rövidideig történő világitás rezgésszámaihoz viszonyítva.

A különböző világítások keletkezése ezen elmélet szerint:

A hosszantartó világítás folyamatait G.N. LEWIS és munkatársai [10, 11, 12, 13] a következőképpen értelmezték: hosszantartó világítást adó molekuláknál két energiaszintrendszer létezik. Mégpedig singulett szintek /S/ és triplett szintek /T/. Azonos rendszerbe tartozó szintek közötti elektronátmenetek megengedettek, a különböző rendszerek szintjei közötti elektronátmenetek gyengén tiltottak, ritkán valósulnak meg.

Egy tetszőlegesen választott világító molekula két energiaszintrendszerét a következőképpen ábrázolhatjuk:



4. ábra

Az egyszerűség kedvéért csak az elektronenergiaszinteket tüntettem fel, a rotációs és vibrációs szintek nélkül. Az S a szingulett, a T a triplett energiaállapotokat jelöli. A megfelelő vesszővel jelzett tagok a S és T gerjesztett állapotait jelentik. Az egyes világítások keletkezése az 1, 2, és 3-as elektronátmenetekkel kapcsolatos.

a./ Normálgerjesztéskor az elektron S szintről S' szintre kerül. Ennek fordítottja az S' $\rightarrow$ S átmenet, amelyet 10^{-9} sec ideig tartó világítás kíséri.

b./ A gerjesztett S' szinten lévő elektron kis valószínűséggel interkombinációs átmenettel T szintre kerülhet. Az S' $\rightarrow$ T elektronátmenetet energiakisugárzás nem kíséri. Ha megfelelő hőenergiával rendelkezik a rendszer, akkor az elektron T szintről visszaugrik az S' szintre /T $\rightarrow$ S' átmenet/. Majd végbemegy az S' $\rightarrow$ S átmenet, amelyet 10^{-9} sec ideig tartó sugárzás kíséri. A sugárzást hosszantartóvá az elektronoknak a T szinten való tartózkodása teszi.

Az a. és b pontokban leírt világításnál az emittált energiakvantum nagyságát ugyanaz az S' $\rightarrow$ S elektronátmenet határozza meg. Így az a. pontban leírt rövidideig tartó világítás és a b. pontban leírt utóvilágítás

szinképe megegyezik, csak a világítás időtartamában van különbség.

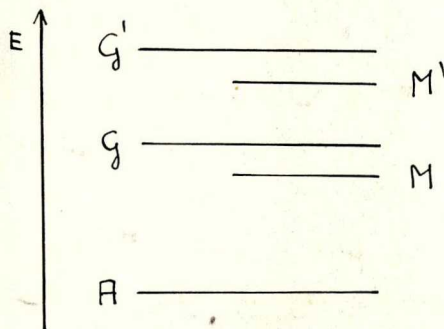
c./ Megfelelően alacsony hőmérsékleten a $T \rightarrow S'$ átmenet nem tud lejátszódni. Ilyenkor előtérbe lép a $T \rightarrow S$ típusu átmenet, amely gyengén tiltott. Mivel a $T - S$ energiakülönbség kisebb mint az $S' - S$ -é, a $T \rightarrow S$ típusu átmenetnek megfelelő szinkép, a rövidideig tartó világítás szinképéhez viszonyítva a kisebb frekvenciájú hullámok irányába tolódik el.

Hogy adott esetben melyik világítás fajta játszódik le az a körülményektől függ. Mindenesetre a hőmérsékletnek nagy szerepe van a világítás fajták kialakításában. Ha megfelelően alacsony a hőmérséklet, akkor a gerjesztéskor a metastabil szintek $/T/$ nagymértékben telítődnek elektronokkal és gerjesztés után a b. és c. pontokban vázolt hosszantartó világítások jönnek létre.

A lumineszcencia jelenségek magyarázatának sarkalatos pontja a metastabil állapotok létének feltételezése. LEWIS a T állapotot tekinti metastabil állapotnak. A. N. TYERENYIN [14] szerint a metastabil állapot nem más, mint a lumineszkáló molekulák ún. biradikális állapota.

Biradikális állapoton a szerveskémiában kétszeres szabadgyök állapotot értünk. Létrejöttéhez speciális körülmények és megfelelő energiabefektetés szükséges. A következőképpen jön létre: többszörös kötésben a π kötést létrehozó antiparalell elektronpár egyik elektronja az egyik atomhoz, másik elektronja a másik atomhoz csatálakozik, majd a két elektron spinje párhuzamossá válik. Ez utóbbi állapot a biradikális állapot.

Mivel megfelelő feltételek között a gerjesztési energia egy része a π kötések felszakítására fordítódik, a biradikális állapot energiaszintjei alacsonyabban fekszenek mint a gerjesztett állapotú molekula megfelelő energiaszintjei.



5. ábra

Az ábrán szereplő betűk jelentése a következő:

A : az alapállapot energiaszintje

G : gerjesztett állapot energiaszintek

M : metastabil állapot

A hosszantartó világítás spektrális összetétele jól magyarázható a metastabil szintek létét feltételező hipotézissel.

JABLONSKI és LEWIS elméletéből az következik, hogy

1./ A lumineszcencia világítás csak az emittáló molekula szerkezetétől, energiaállapotától függ.

2./ A spektrum kialakításában a közegnek másodrendű szerepe van. /elősegíti vagy akadályozza a világítás kifejlődését./

A gyakorlat azt mutatja, hogy a közeg módosító szerepe egyedi kísérletenként változik, egyes esetekben elhanyagolható, más esetekben számottevő jelentőségű. A fent említett elméletekből következik - mint már említettem - a lumineszcencia sugárzásban a molekula elektronszerkezetének döntő szerepe van.

x

x

x

Ezért szükségesnek tartom dolgozatom témáját képező akridinszármazékokban előforduló kötések részletesebb megvizsgálását.

Az akridinvázás vegyületekben konjugált kötések találunk. Konjugáltak azokat a vegyületeket ill. kötésrendszereket nevezzük, amelyekben a telített és telítetlen kötések váltakozva következnek egymás után. A konjugált vegyületek két csoportra oszthatók:

a./ Első csoportot azok a kötésrendszerek alkotják, melyekben a konjugációban résztvevő atomok nyílt láncot képeznek, vagy ha a vegyület gyűrű alakú, a konjugáció nem terjed ki az egész gyűrűre. Pl. butadién, 1,3-ciklohexadién stb.

b./ A konjugált vegyületek másik nagy csoportját alkotják azok a molekulák, melyekben a konjugációval kapcsolatos atomok zárt gyűrűrendszer tagjai. Ide tartoznak azok a vegyületek, amelyeket a szerveskémiában aromás vegyületeknek neveznek. pl. benzol, antracén, akridin stb.

A konjugált vegyületek elektronszerkezete [15]

A szerves-kémiában nagyjelentőségű konjugált vegyületek elektronszerkezetének kielégítő magyarázatát a hullámmechanika segítségével lehet megadni. E tárgyalásmódban fellépő matematikai nehézségek miatt elterjedt a közelítő módszerek alkalmazása. Ilyen pl. LENNARD-JONES, COULSON és munkatársai [16] által kifejtett molekulapálya /MO/ módszer. A molekulapálya módszer eredményei alapján a ciklusosan konjugált vegyületek elektronszerveződése a következőképpen adható meg.

A konjugált vegyületekben σ és π kötéseket találunk, a σ kötéseket sp^2 hibridpályák hozzák létre úgy, hogy a szomszédos atomok megfelelő irányu sp^2 egyszeresen töltött atomi pályái átfedik egymást, az sp^2 atompályák σ és σ^* molekulapályákká kombinálódnak energiafelszabadulás közben. A σ a kötő, a σ^* a lazító molekulapályát jelenti. A σ kötés kialakítása után mindegyik szénatomon fennmarad még egy p elektron, melynek töltéseloszlása súlyzó alakú, és tengelye merőleges az sp^2 hibridpályák síkjára. A kialakult σ kötés következtében az atomok olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy kölcsönhatás alakul ki a szomszédos atomok p elektronjai között. A kölcsönhatás kialakulásához szükséges, hogy a p pályák párhuzamos elhelyezkedésűek legyenek. A kötés a p atompályák átfedésével jön létre, miközben energia szabadul fel. A p atompályák kombinációjának egy kötő és egy lazító, π illetve π^* típusu molekulapálya lesz az eredménye. A kötőpályán lévő elektronok antiparalell spinűek, energiában szegényebbek mint a kölcsönhatás nélküli állapotban voltak. A π^* lazítópályán az elektronok párhuzamos spinűek, ez az állapot energiában dúsabb, mint a kölcsönhatás nélküli állapot. A kötés erőssége az átfedés mértékétől függ. Az átfedés a σ kötésnél nagyobb mint a π kötésnél. /a p elektronok különleges térbeli eloszlása miatt/ Tehát a π kötés energiája kisebb mint a σ kötésé. A kialakult három σ kötés egysíkban, a π kötés erre merőleges síkban helyezkedik el.

A konjugált vegyületekben a p atompályákból kialakuló molekulapálya a teljes σ kötéssel összetartott atomcsoportokhoz tartozik. Tehát a p pályák nem páronként kombinálódnak, mint az izolált kettőskötés esetében, hanem együttesen egy policentrikus π molekulapályát hoznak létre. A policentrikus molekulapálya kialakításának az a feltétele, hogy a kérdéses atomcsoport minden egyes atomja rendelkezzen az átfedéshez szükséges megfelelő p pályával.

Az egész rendszerre kiterjedő π molekulapálya esetén minden egyes atom elősegíti a teljes atomcsoport összeolvadását. Tehát a kötéstípus a vegyületeknek sajátos stabilitást kölcsönöz. E π kötéstípus kialakulása energetikai okokkal magyarázható. Egy konjugált rendszer energiatartalma -- hullámmechanikai módszerekkel végzett számításokkal igazolva / 15, / -- mindig kisebb, mintha a rendszer izolált π kettőskötészeket tartalmazna. Ha a konjugált vegyületekben a gyűrű egy vagy több szénatomját heteroatommal cseréljük ki, az aromás jelleg továbbra is fennmarad, ha az illető atom, vagy atomok rendelkeznek a fent említett kötés kialakulásához szükséges elektronfajtákkal. / pl. $C \rightarrow N$ csere antracén-akridin esetén / További egyszerű példa erre [1] a benzol - piridin szerkezetének hasonlósága. Piridinben ugyanis a N atom elektronjai ugyanugy mint a C atomoké sp^2 hibridállapotúak. A 6 atom két-két sp^2 pályával, 6 kötéssel sik hat-szöggé illeszkedik össze. A C atomok harmadik sp^2 pályája H-el létesít kovalens kötet. A N harmadik sp^2 pályáját ellentétes spinű magános kötésben részt nem vevő elektrópár tölti be. A C - H kötés és a magános elektrópár tengelye a gyűrű síkjába esik.

Mindegyik atomhoz még egy elektron tartozik, amelyek pályatengelye a gyűrű síkjára merőleges. Ezen elektronok kölcsönhatásának eredményeképpen az egész gyűrűre kiterjedő, delokalizált π molekulapályák alakulnak ki, ami aromás jellegét kölcsönöz a molekulának.

Hasonló párhuzam vonható a naftalin - chinolin, antracén-akridin elektron-szerkezetei között. A heteroatom gyűrűbe kerülése a rendszer π elektronfelhőjének torzulását vonja maga után, a homociklusos vegyület megfelelő π elektronfelhőjéhez viszonyítva. E torzító hatást a heteroatomnak a C-hél nagyobb elektronvonzó képességével magyarázhatjuk. Az aromás váz elektron-szerkezetét a szubsztituensek is módosítják, tulajdonságaiktól, számuktól és a szubsztitúció helyétől függően.

Az abszorpció és emisszó értelmezése konjugált vegyületek esetén
.....

Konjugált vegyületeknél az elektronátmenetek a kötő és lazítópályák között játszódhatnak le. A fény kibocsátásban a π és π^* pályák közötti átmenetnek van szerepe. A π és π^* pályák energiakülönbségei határozzák meg az abszorbeált illetve emittált fény frekvenciáját a BOHR-féle frekvencia elvnek megfelelően.

Irodalomjegyzék az I. fejezethez

- [1] Bruckner Győző: Szerves kémia III./.. 1961. ✓
- [2] Budó Ágoston: Magyar Fizikai Folyóirat 9. 269. 1961.
- [3] Erdey-Grúz Tibor; Schay Gy: Bevezetés a fizikai kémiába I. 1960. ✓
- [4] V.L. Ljovsin: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája. 1956.
- [5] Szalai László, Hevesi János, Kozma László: A lumineszkáló anyagok abszorpció és fluoreszcencia -spektrumai közötti kapcsolatáról. Magyar Fizikai Folyóirat XIII. kötet 2. füzet 157. oldal.
- [6] Székely András: Optikai fehérítés a textiliparban. 1964. ✓
- [7] C. A. Coulson: Valence 1952. ✓
- [8] Taraszova, T.M.: ZSETF 21 /1951/ 189.
- [9] Jablonski, A. : Zs.f.Phys. 94./1935/ 38.
- [10] Lewis, G.N.-Kasha, M.: J. Amer. Chem. Soc. 66 /1944/ 2100.
- [11] Lewis, G.N.: J. Amer. Chem. Soc. 67 /1945/ 994.
- [12] Lewis, G.N.: J. Amer. Chem. Soc. 67./1945/ 1232.
- [13] Lewis, G.N.: J. Amer. Chem. Soc. 66 /1944/ 1579.
- [14] Tyerényin, A.N: Acta Physicochim. U.S.S.R. 18 /1943/ 210.
- [15] Dr. Deák Gyula: Modern elméletek és módszerek a szerveskémia- ✓
ában. 1964.

II. Fejezet

A fizikai rendszerek lehetséges energiaértékeinek meghatározása

Mivel a lumineszcencia a luminofór energiaállapotainak változásával kapcsolatos, ezért feladatunk a sugárzó rendszer lehetséges energiaállapotainak meghatározása. Egy tetszés szerinti rendszer lehetséges energiaállapotait a megfelelő Schrödinger egyenlet megoldásával nyerjük.

A Schrödinger egyenlet alakja a következő:

$$H \hat{T} = E \hat{T} \quad / 1 /$$

Ahol : H a rendszer Hamilton operátora, mely a kanonikus koordinátákhoz és impulzusokhoz rendelt operátorokból épül fel.

$\hat{T}$ a rendszer állapotát leíró hullámfüggvény

E a H operátor $\hat{T}$ állapotbeli sajátérték készlete /spektruma/

Az /1/ egyenlet megoldásához ismernünk kell a vizsgált rendszer Hamilton operátorát, valamint a rendszer állapotát leíró $\hat{T}$ hullámfüggvényt.

Dolgozatomban vizsgált luminofórok kondenzált gyűrűs molekulák, így a Schrödinger egyenlet megoldásánál kvantummechanikai több-test problémával állunk szemben. Több atommagból és elektronból álló rendszer Hamilton operátorát ha az atommagokat k , az elektronokat i , indexel látjuk el, a

$$H = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + V \quad / 2 /$$

alakba vesszük fel.

Ahol a $\frac{\hbar}{2\pi} = \frac{h}{2\pi}$ -vel, a h a Planck-féle állandó

m_k : a k -edik mag tömege

m_e : az elektron tömege

∇_k^2 : a k -edik mag koordinátáira vonatkozó Laplace-operátor

∇_i^2 : az i -edik elektron koordinátáira vonatkozó Laplace-operátor

V : a potenciális energia operátora

Ha a részecskék között az elektrosztatikus kölcsönhatáson kívül minden más kölcsönhatástól eltekintünk, a V -t a következő alakban vesszük fel:

$$V = \sum_{k > k'} \frac{Z_{k'} Z_k \cdot e^2}{r_{kk'}} + \sum_{i > i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} - \sum_{k, i} \frac{Z_k \cdot e^2}{r_{ki}}$$

131

Ahol

$Z_{k'}$, Z_k a k' -edik ill. k -edik mag töltésszáma

e : elemi töltés

$r_{kk'}$: a k és k' magok közötti távolság

$r_{ii'}$: az i és i' elektronok közötti távolság

r_{ki} : a k -edik mag és i -edik elektron közötti távolság

Ha a magok számát ν -vel, az elektronok számát n -el jelöljük, akkor a /2/-ben felírt H operátor $3\nu + 3n$ változóra ható differenciál operátor. Pl. akridin esetén $\nu = 27$, $n = 98$; a független változók száma tehát 375 lesz. Az akridinszármazékoknál ez a szám még nő. A változók nagy száma miatt matematikai nehézségek lépnek fel, így a /2/-ben leírt H operátorral megadott Schrödinger egyenletet egzaktul nem lehet megoldani. Gyakorlatban a matematikai szempontból sokkal egyszerűbb hidrogénmolekula esetén is már közelítő megoldást alkalmaznak. Így ennél bonyolultabb esetekben mindenképpen a közelítő eljárás módszeréhez kell folyamodni. Ilyen közelítő eljárás a molekula-pálya /MO/ módszer.

A molekulapálya módszer alapgondolata

Több elektront tartalmazó atomok sajátfüggvényeit sikerrel tudjuk megközelíteni egyelektron-függvények un. atomi pályák /AO/ szorzatával. Hasonló megfontolások alapján HUND és MULLIKEN [1] feltételezte, hogy a molekuláris probléma közelítő sajátfüggvényét elő-állíthatjuk egyelektron-molekulafüggvények un. molekulapályák /MO/ szorzatával. A molekulapályák az egész molekulára értelmezve vannak. Meghatározásukra az LCAO módszert használjuk. Miután meghatároztuk az illető molekula összes MO-ját, a molekula elektronjait ezekre helyezzük el. A Pauli-elv figyelembevételével mindegyik MO-ra 2-2 elektron kerülhet. Először mindig a legkisebb energiájú pálya töltődik fel, az atompályákhoz hasonlóan. Jelöljük az egyes molekulapályákat $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ -el. Mindegyik molekulapályához tartozik egy-egy energiaérték, legyenek ezek nagyságrendben $E_1 < E_2 < E_3 < E_4 \dots < E_n$.

Az elmondottak alapján a molekula közelítő pályafüggvénye a következőképpen adható meg:

$$\Psi = \varphi_1^2 \cdot \varphi_2^2 \cdots \varphi_n^2$$

/ 4/a /

ha az elektronok száma páros, és

$$\Psi = \varphi_1^2 \cdot \varphi_2^2 \cdots \varphi_n$$

/ 4/b /

ha az elektronok száma páratlan.

A rendszer összes energiáját pedig az egyes molekulapályák energiáiból kapjuk a következőképpen:

$$E = 2 E_1 + 2 E_2 + \dots + 2 E_n$$

/ 5/a /

illetve

$$E = 2 E_1 + 2 E_2 + \dots + E_n$$

/ 5/b /

Mivel a molekulapályák csak alkalmas közelítései a molekuláris probléma egzakt sajátfüggvényeinek, ezért a segítségükkel előállított Ψ ill. E értéke is legfeljebb csak alkalmas közelítése lesz az egzakt sajátértékeknek ill. sajátfüggvényeknek. Minél kisebb lesz az eltérés a φ_i -k és az egzakt saját függvények között, a φ_i -kel számolt energiaérték annál pontosabban közelíti meg a valóságos energiaértéket.

A Schrödinger egyenlet megoldásával kapcsolatos problémák

A molekuláris probléma Schrödinger egyenletének megoldásánál fellépő matematikai nehézségek elkerülése végett, az alkalmazott közelítő eljárások közül a variációs számítással kapcsolatos LCAO módszert használom. Következőekben röviden kitérek a variáció elvének ide vonatkozó problémáira és az LCAO módszer ismertetésére.

A v a r i á c i ó s e l v

Tétel: Legyen egy rendszer alapállapotának energiája W_0 , a rendszer Hamilton operátora H . Vegyünk fel egy tetszőleges φ függvényt, mely normált és alkalmazható rá a H operátor.

Az /1/-es egyenletből az energia a következő összefüggésből adható meg:

$$E = \int \psi^* H \psi d\tau \quad / 6 /$$

ekkor állítjuk, hogy $W_0 \leq E$.

Bizonyítás:

Legyen problémánk H operátorának teljes ortonormált függvényrendszere

$\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots$. A függvényeket úgy indexeljük, hogy a nagyobb indexű függvényekhez nagyobb sajátértékek tartozzanak. Tehát a τ_0 -hoz tartozó energia a legkisebb, azaz

$$W_0 = \int \tau_0^* H \tau_0 d\tau \quad / 7/a /$$

$\vdots$

$$W_n = \int \tau_n^* H \tau_n d\tau \quad / 7/b /$$

$$W_n \geq W_0 \quad / n > 0 / \quad / 7/c /$$

Mivel a τ_i -k teljes függvényrendszert alkotnak, lineáalkombinációjukkal tetszőleges, így ψ -vel jelölt függvény is előállítható. Fejtsük sorba ennek megfelelően a ψ függvényt a τ_i -k szerint:

$$\psi = \sum_n a_n \tau_n \quad \text{ill.} \quad \psi^* = \sum_{n'} a_{n'}^* \tau_{n'}^* \quad / 8 /$$

Mivel ψ normált fennáll: $\sum_n a_n^* a_n = 1$

Helyettesítsük a ψ /8/-ban megadott alakját a /6/-ba, E-re a következő kifejezést kapjuk:

$$\begin{aligned} E &= \int \sum_{n'} a_{n'}^* \tau_{n'}^* H \sum_n a_n \tau_n d\tau = \\ &= \sum_{n'} \sum_n a_{n'}^* a_n \int \tau_{n'}^* H \tau_n d\tau = \sum_{n'} \sum_n a_{n'}^* a_n \int \tau_{n'}^* W_n \tau_n d\tau = \\ &= \sum_n \sum_{n'} a_{n'}^* a_n W_n \delta_{n'n} = \sum_n a_n^* a_n W_n \quad / 9 / \end{aligned}$$

Az egyenlet mindkét oldalából kivonva a W_0 -t, kapjuk:

$$E - W_0 = \sum_n a_n^* a_n (W_n - W_0) \quad / 10 /$$

Mivel megállapodásunk szerint $W_n > W_0$ a /10/ jobboldala csupa nem negatív tagok összegéből áll, így az

$$E - W_0 \geq 0 \quad / 11 /$$

összefüggés adódik. A $\Psi = \Psi_0$ speciális esetben $E = W_0$ és minden más esetben :

$$E > W_0 \quad / 12 /$$

amit bizonyítani akartunk.

E tételnek nagy jelentősége abban van, hogy a Schrödinger egyenlet megoldását -- mely parciális differenciálegyenlet megoldását jelenti -- variációs feladat megoldására vezeti vissza. Végeredményben a /6/-ban megadott integrál minimumát kell meghatározni. Célszerű a Ψ -t eleve úgy választani, hogy ne különbözzön lényegesen a Ψ_0 -tól, mert így megfelelően kicsi lesz a különbség az E és a W_0 energiák között. A Ψ -ben levő állandók értékét úgy kell rögzíteni, hogy az E integrál minimuma legyen. A variációszámítás az integrálok szélső értékének meghatározását közönséges szélsőérték feladatok megoldására vezeti vissza.

A z L C A O m ó d s z e r

Vegyünk n számú $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ lineárisan független atomi pályát, melyek egzakt sajátfüggvényei az atomi probléma H operátorának, vagy az egzakt saját-függvények jó közelítései. Keressük ezeknek a függvényeknek azt a

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i \quad \text{ill.} \quad \Psi^* = \sum_j c_j^* \chi_j^* \quad / 13 /$$

lineáris kombinációit melyek legközelebb állnak a molekuláris probléma H operátor sajátfüggvényeihez. A c lineárkombinációs konstansokat tehát úgy kell meghatároznunk, hogy

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad / 14 /$$

integrál minimális legyen.

Az /13/-at a /14/-be helyettesítve kapjuk:

$$E = \frac{\int \sum_j c_j^* \chi_j^* H \sum_i c_i \chi_i d\tau}{\int \sum_j \sum_i c_j^* c_i \chi_j^* \chi_i d\tau} \quad / 15 /$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \int \chi_i^* H \chi_i d\tau, \\ H_{ji} &= \int \chi_j^* H \chi_i d\tau, \\ S_{ji} &= \int \chi_j^* \chi_i d\tau, \\ S_{ii} &= \int \chi_i^* \chi_i d\tau \end{aligned} \quad / 16 /$$

E jelölésekkel a /15/ a következő alakot nyeri:

$$E \cdot \sum_j \sum_i c_j^* c_i S_{ji} = \sum_j \sum_i c_j^* c_i H_{ji} \quad / 15/a /$$

A c együtthatók meghatározása érdekében differenciáljuk a / 15/a /-t c_k^* szerint /k = 1, 2, ..., n/.

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_k^*} \cdot \sum_j \sum_i c_j^* c_i S_{ji} + E \frac{\partial}{\partial c_k^*} \left(\sum_j \sum_i c_j^* c_i S_{ji} \right) = \\ = \frac{\partial}{\partial c_k^*} \left(\sum_j \sum_i c_j^* c_i H_{ji} \right) \end{aligned} \quad / 17 /$$

A minimum létezése esetén

$$\frac{\partial E}{\partial c_k^*} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, n \quad / 18 /$$

és ez a

$$\sum_{i=1}^n c_i (H_{ik} - E S_{ik}) = 0 \quad / 19 /$$

homogén lineáris egyenletrendszerhez vezet.

Részletesen kiírva a /19/-et:

$$k = 1 \text{ esetén: } c_1 / H_{11} - ES_{11} / + c_2 / H_{12} - ES_{12} / + \dots + c_n / H_{1n} - ES_{1n} / = 0$$

$$k = 2 \quad \text{"-"} : c_1 / H_{21} - ES_{21} / + c_2 / H_{22} - ES_{22} / + \dots + c_n / H_{2n} - ES_{2n} / = 0$$

$$k = n \quad \text{"-"} : c_1 / H_{n1} - ES_{n1} / + c_2 / H_{n2} - ES_{n2} / + \dots + c_n / H_{nn} - ES_{nn} / = 0$$

Ezen egyenletrendszernek triviálistól különböző megoldása akkor van, ha egyenletrendszerünk szekuláris determinánsát zérussá tesszük. Azaz

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad / 2o /$$

Tegyük fel, hogy

$$H_{ii} = \alpha \quad \text{minden } i\text{-re,}$$

$$H_{ij} = \beta \quad \text{szomszédos } i \text{ és } j\text{-re, valamint}$$

$$S_{ii} = 1$$

$$S_{ij} = 0 \quad \text{ha } i \neq j$$

E jelöléseket felhasználva a/2o/ a következő alakot nyeri:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \dots & \beta \\ \beta & \alpha - E & \dots & \beta \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta & \beta & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad / 2o/a /$$

Minden sorban 2 db β -nak kell előfordulnia a négyzetes mátrixból függően!

A /2o/-as determináns kifejtésével E-re n-ed fokú egyenletet kapunk, melynek gyökei valósak. A legkisebb gyök E_0 , az alapállapot W_0 energiáját közelíti meg. Igazolható, hogy a többi E_i gyök és a rendszer H operátorának további W_i saját értékei között hasonló egyenlőtlenség áll fenn, mint alapállapotban.

Tehát

$$W_1 \leq E_1, \quad W_2 \leq E_2 \quad \dots \quad / 21 /$$

Figyelembevéve, hogy fennáll a

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad / 22 /$$

Az E energia ismeretében a /19/ felhasználásával a c_i konstansok meghatározhatók a ψ molekulapályák képzéséhez.

Több elektront tartalmazó molekuláris rendszer esetén, a probléma megoldásához legalább az elektronszámmal megegyező atompálya lineárkombinációjára van szükség.

Összefoglalva:

A molekulapálya módszer első lépésében egy

$$H \psi = E \psi$$

sajátérték problémát kell megoldani. Ahol a $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$

egyelektronprobléma Hamilton operátora. A V a molekulatörzs potenciáljából származó energiatag. A ψ molekulapályákat megfelelő atompályák LC-vel vesszük fel. Jó eredményekre számíthatunk, ha használt atompályák Hartree-Fock függvények. Igen elterjedten használják a gyengébb eredményt adó, de könnyen kezelhető ún. Slater függvényeket is.

A SLATER - f é l e f ü g g v é n y e k

A spin nem tartalmazó pályafüggvények szögtől függő részből és radiális függvényből szorzat alakban tevődnek össze. A Slater-féle atomi pályafüggvény általános alakja:

$$\chi = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\frac{Z-\sigma}{n} r} \cdot Y(\vartheta, \varphi) \quad / 23 /$$

Az $Y / \vartheta, \varphi /$ -t mindig gömbi függvények képezik. A radiális részben található jelek értelme:

N : normálási tényező

r : az elektronoknak az atommagtól mért távolsága

n' : effektív kvantumszám

σ : árnyékolási tényező

$z - \sigma = z_{\text{eff}}$: effektív töltés

Az n' és a σ képzése történhet variációs számítással, vagy a Slater által megadott szabállyal. Az n főkvantumszámhoz a következő n' effektív kvantumszámokat kell választani.:

n	1	2	3	4	5	6
n'	1	2	3	3,7	4	4,2

A σ értékének megállapításához osszuk az elektronokat a következő csoportokra:

/ 1s / / 2s, 2p / / 3s, 3p / / 3d / / 4s, 4p / / 4d, 4f /

Bármely csoportban lévő elektronhoz tartozó σ értéket a következőképpen kell képeznünk:

- 1./ A σ -hoz a távolabbi héjakban lévő elektronok nem járulnak hozzá.
- 2./ A figyelembevett elektronnal azonos csoportban lévő elektronok mindegyike a σ -hoz 0,35-el járul, kivéve ha a kiszemelt elektron 1s-beli, amikor is a másik 1s elektron hozzájárulása 0,30.
- 3./ Ha a kiszemelt elektron s vagy p, akkor mindazon elektron melynek főkvantumszáma egyel kisebb 0,85-el növeli az árnyékolási tényező értékét, azok az elektronok, amelyek még kisebb kvantumszámmal bírnak, 1,00 járulnak a σ értékéhez. Ha a kiszemelt elektron d vagy f, akkor az összes kisebb kvantumszámú elektron hozzájárulása 1,00.

Példa:

Szén esetén az elektronkonfiguráció a következő:

$1s^2, 2s^2, 2p^2$

$$Z_{\text{eff}} / 1s / = 6 - 0,30 = 5,7$$

$$Z_{\text{eff}} / 2s / = Z_{\text{eff}} / 2p / = 2 - 3 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 3,25$$

Az MO módszer használatának feltétele

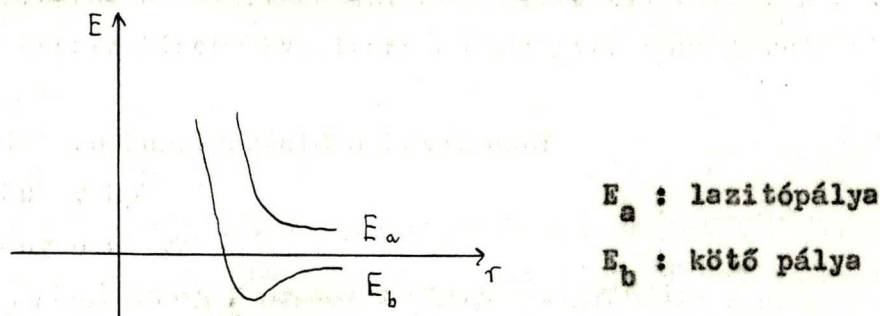
Egyszerű megfontolás szerint a molekulapályamódszer használatának feltétele,

hogy vizsgált rendszerünkben kémiai kötés legyen, illetve ami ezzel egyenértékű fennálljon : $S \neq 0$. Ennek feltétele, hogy az atomok megfelelő távolságra legyenek egymástól, és az atompályák azonos szimmetriájúak legyenek. Ugyanis $S = 0$ két okból is lehetséges. Mégpedig:

- 1./ A molekulát felépítő atomok végtelenül távol vannak egymástól, így a megfelelő atompályák átfedése nem valósulhat meg, tehát nincs kémiai kötés, nincs atompálya.[†]
- 2./ Az S két atomi függvény szorzatintegrálja. Ha két olyan atom közeledik egymáshoz, amelyeknek elektronfüggvénye antiszimmetrikus, az $S = 0$ mellett a β , u.n. rezonancia-integrál is 0-vá válik, mivel a H operátor a szimmetria viszonyokat nem változtatja meg. Így a probléma szekuláris determinánsából következik, hogy a keresett energiaértékek a molekulát felépítő atomok energiáival lesznek egyenlőek, tehát nem alakult ki kötés /molekulapálya/ a két atom között.

A m o l e k u l a p á l y á k o s z t á l y o z á s a

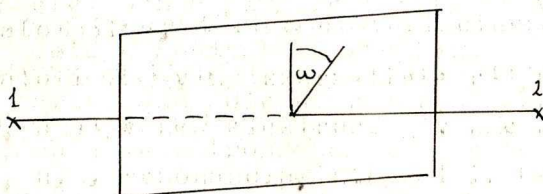
- 1./ Két atompálya molekulává egyesülésekor két molekulapálya keletkezik. Mindkét molekulapálya energiája függ a két atom magjának r távolságától, az egyik molekulapálya energiájának csökkenő magtávolsággal minimuma van. Ez a molekuláris elektronállapot az izolált atomok megfelelő elektronállapotainál energiaszegényebb. Az ilyen állapotban lévő elektron un. kötő /bonding/ pályán van. A másik molekulapálya minden magtávolságnál energiadusabb mint a megfelelő atompályák, ezért nem vezethet az atomok közötti kötés kialakulásához. Az ilyen pályát lazító, /antibonding/ molekulapályának nevezzük. Ha a megfelelő energiaértékeket a magtávolság függvényében ábrázoljuk, a következő görbéket nyerjük:



6. ábra

atompálya[†] helyett : molekulapálya

2./ Szimmetriatulajdonságaik alapján is csoportosíthatjuk a molekulapályákat. Itt az atomok közötti kötéstengely körüli szimmetriatulajdonságokat használjuk fel. Választunk egy a kötéstengelyre merőleges síkot és ebben a síkban jelöljük egy ω szöget bezáró egyenes-párt. Mármint az szerint, hogy a molekulapálya hogyan függ az ω -tól, különböző elnevezéseket vezetünk be.



7. ábra

- a./ σ pálya: nem függ az ω -tól
- b./ π pálya: $\sin \omega$ ill. $\cos \omega$ alakban függ az ω -tól
- c./ δ pálya: $\sin 2\omega$ ill. $\cos 2\omega$ alakban függ az ω -tól

A molekulapályák teljes jellemzéséhez a fentiekén kívül meg kell adni energetikai sorrendjüket. Az atompályákhoz hasonlóan a molekulapályák is sorrendbe állíthatók, a növekvő energiatartalom függvényében.

Nem definiálja a π és π^* MO-kat!

x x
x

Mivel konjugált kötések tartalmazó rendszerünk fényabszorpciója és fénykibocsátása a π és π^* molekulapályák közötti elektronátmenetekkel kapcsolatos, az LCAO módszerrel történő molekulapálya meghatározásnál a kiindulásul választott atomi pályák a megfelelő atomok /dolgozatomban C és N atomok/ $2p$ elektronjainak Slater függvényei lesznek.

Az LCAO közelítés első lépésében feltételezzük, hogy minden átfedési integrál zérussal egyenlő, azaz $S = 0$.

Tehát

$$\int \chi_r \chi_s d\tau = \delta_{rs} \quad \delta_{rs} = \begin{cases} 0 & \text{ha } r \neq s \\ 1 & \text{ha } r = s \end{cases} / 24 /$$

Természetesen $\beta_{rs} = 0$ ha r és s nem szomszédos. Szénhidrogénekénél az α Coulomb termék értékét egyenlőnek vesszük. Ugyancsak egyenlők az el nem tűnő β_{rs} integrálok is.

A /20/-as determináns kifejtésénél osszuk végig a determinánst β^n -el majd vezessük be a következő jelölést:

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = -x \quad / 25/a /$$

innen az energiára a következő összefüggés adódik:

$$E_i = \alpha + x_i \beta \quad / 25/b /$$

Mivel a β értéke negatív, az $x_i > 0$ esetén kötőpályáról, $x_i < 0$ esetben lazítópályáról beszélünk [1].

Az egész rendszer Π elektron-energiáját ez esetben a következő összefüggés adja:

$$E_{\Pi} = \sum_i v_i (\alpha + x_i \beta) \quad / 26 /$$

ahol v_i az i -edik MO-n levő elektronok száma.

A z á t f e d é s f i g y e l e m b e v é t e l e

A molekulapálya módszer javított formájában nem hanyagoljuk el a szomszédos atomok átfedését, tehát $S_{rs} \neq 0$ ha r és s szomszédos atomok.

WHELAND [1] szerint átfedés figyelembevételkor a /25/b/ kifejezés a következőképpen alakul át:

$$E_i = \alpha + k_i \gamma \quad / 27 /$$

itt a γ új rezonancia integrál, melyet a

$$\gamma = \beta - \alpha S \quad / 28 /$$

egyenlet határoz meg. A k_i -nek az x_i -hez való viszonyát a

$$k_i = \frac{x_i}{1 + Sx_i} \quad / 29 /$$

összefüggés adja meg.

Ez utóbbi összefüggés lehetővé teszi, hogy az átfedés elhanyagolásával kapott x_1 értékből közvetlenül kiszámítsuk a megfelelő nagyságu átfedés figyelembevételkor használt k_1 értéket anélkül, hogy visszatérnénk a megfelelő /19/ szekuláris egyenlet megoldásához. Természetesen ez esetben feltételezzük, hogy a molekulában előforduló átfedések azonos nagyságúak.

A z α és β paraméterek értékei hetero-
molekulákban

Ha a vizsgált molekulában heteroatom van, nem vehetjük azonos nagyságúnak a rendszer összes α_r Coulomb termjét illetve a β_{rs} rezonancia integrálok értékeit. Ugyanis a heteroatom lényegesen megváltoztathatja a molekulán belüli atomok terében a töltéssűrűséget, ami az α_r értékét változtatja meg. Ha az atomtávolságok különbözőségét is figyelembe vesszük, a β_{rs} rezonancia integrálok is különböző nagyságúak lesznek. A számolás egyszerűsítése érdekében, szokás a kémiai azonos atomok α_r és β_{rs} értékeit a molekulán belül kiegyenlíteni úgy, hogy a különböző atomtávolságok helyett egy átlagos r atomtávolságot veszünk figyelembe. Mivel az α_r érték nagysága abszorpcióban és emisszióban nem játszik szerepet, mert az energia-különbségek képzésénél ellenkező előjellel lerontják egymást, ezért az

α -k kiegyenlítésére nem térek ki. Mivel a /20/ szekuláris determináns E_1 értékei β egységekben vannak megadva, ezen kívül az akridinváz atomtávolságai különbözőek [3], szükségessé válhat a β_{rs} rezonanciaintegrálok kiegyenlítése.

Ma erre a célra az irodalomban leggyakrabban használt formula LONGUET-HIGGINS- től [1] származik.

$$\beta(r) = \beta_0 e^{-\frac{r-r_0}{a}}$$

/ 30 /

ahol r : atomtávolság Å -ben

r_0 : 1,397 Å

a : 0,3106 Å

β_0 : - 25,56 kcal/mol

Heteroatomra /x/ külön felírjuk az α_x illetve β_{cx} értékeket [1]

$$\alpha_x = \alpha_0 + h \beta_0 \quad / 31 /$$

$$\beta_{cx} = k \beta_0 \quad / 32 /$$

ahol α_0 és β_0 a benzolra jellemző értékek h és k konstans számok.
Az x heteroatom lehet O, S, N.

Többatomos molekulák elektronátmenetei

Miután meghatároztuk rendszerünk lehetséges energiaértékeit E_i ,
következő feladatunk az lesz, hogy megállapítsuk: gerjesztés hatására
mely energiaértékek között valósulhat meg átmenet és mely értékek között
nem. A kvantált energiaértékek közötti átmeneteket a kiválasztási szabá-
lyok írják le, melyeket a kvantummechanikában DIRAC vezetett le. Annak
a valószínűsége, hogy pl. fény t ideig tartó perturbáló hatása követke-
zőben $E_i \rightarrow E_k$ átmenet első-rendben bekövetkezzon:

$$p(E_i \rightarrow E_k) = \frac{e^2 E_0^2}{\hbar^2} |\tau_{ki}|^2 \left| \int_0^t \sin \omega \tau e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau \right|^2 \quad / 33 /$$

A $p(E_i \rightarrow E_k)$ átmeneti valószínűséget abszorpcióra és emisszióra egya-
ránt érvényesnek tekintjük. A /33/-ban az átmeneti valószínűség függ
 ω_{ki} energiaugrás nagyságától és döntő mértékben az $|r_{ki}|$ mátrix-
elemtől.

$$|r_{ki}|^2 = |x_{ki}|^2 + |y_{ki}|^2 + |z_{ki}|^2 \quad / 34 /$$

ahol pl.

$$|x_{ki}| = \int \chi_k^* \times \chi_i d\tau \quad / 35 /$$

A kiválasztási szabály szerint csak azon átmenetek valósulnak meg, amelyek-
nél az $|x_{ki}|$, $|y_{ki}|$, $|z_{ki}|$ mennyiségek valamelyike zérustól különbözik.

2. A szinképvonalak intenzitását az átmeneti valószínűségek nagysága szabja meg. Az esetben, ha a /35/ -ben definiált $|x_{ki}|$ pontos értékére nem vagyunk kíváncsiak, hanem csak arra, hogy zérus vagy zérustól eltérő-e az értéke, akkor elég csak a χ függvények szimmetriaviszonyait vizsgálni, mert ebből már következtetni tudunk arra, hogy az $|x_{ki}|$ zérus vagy zérustól eltérő értékű. Az átmeneti momentumban a függvény integrálását úgy értelmezzük, hogy az elektronfüggvények szorzatán végre kell hajtani a molekula szimmetriaelemeiből képezhető minden szimmetriaműveletet. Hogy az egyes szimmetriaműveletek elvégzése alkalmával az elektronfüggvények hogyan változnak, könnyen áttekinthetjük ha az elektronfüggvények un. transzformációs sajátosságait vezetjük be. Ennek érdekében röviden tekintünk át azokat a szimmetriaelemeket, majd szimmetriaműveleteket melyekkel a molekulákat és a molekulák elektronfüggvényeit jellemezhetjük.

A molekulák és az elektronfüggvények szimmetriasajátosságai

Valamely molekula szimmetriáján a magok alkotta váz szimmetriáját értjük [2]. A szimmetriaviszonyok jellemzésére szimmetriaelemeket használunk.

Szimmetriaelemek: szimmetriatengelyek /girek/
 tükörsíkok
 szimmetriacentrumok
 giroidok /kombinált forgatás és tükrözés/

Mindegyik szimmetriaelemhez tartozik egy szimmetriaművelet. Szimmetriaműveleten értjük valamely koordináta transzformációját -- forgatás, tükrözés -- amely a magoknak az eredetitől megkülönböztethető elrendeződését hozza létre [4]. Az szerint, hogy a molekulák hány és milyen szimmetriaelemet tartalmaznak különböző szimmetriaosztályba, pontcsoportba osztjuk. A pontcsoport matematikai értelemben vett csoport.

2. Az elektronfüggvényeket szintén csoportosíthatjuk szimmetriaosztályok szerint. A térbeli elektronfüggvények érték és előjel szerint is szimmetria sajátosságokkal rendelkeznek, melyek maximális szimmetriája azonos magának a molekulának a szimmetriájával.

mi y?

A molekula szimmetriaelemeivel kapcsolatos szimmetriaműveletek megváltoztatják a molekula elektronfüggvényeit, a szimmetriaelemek milyenségétől függően. Mégpedig:

- 1./ Ha a molekulában csak digirek fordulnak elő, akkor az elektronfüggvények a molekula szimmetriaelemeire nézve vagy szimmetrikusak /páros f./ vagy antiszimmetrikusak /páratlan f./. Ez azt jelenti, hogy a szimmetriaművelet a függvényt vagy változatlanul hagyja, vagy értékének változatlanúsága mellett ellenkező előjelű alakba viszi át.
- 2./ Ha a molekulában trigir vagy ennél többfokású szimmetriatengely is van, a többfokású girrel végzett szimmetriaművelet megváltoztatja az elektronfüggvényeknek nemcsak az előjelét, hanem a szám-értékét is, éspedig periódikusan. Ez esetben az állapot degenerált. A többi szimmetriaelemre a degenerált elektronfüggvények lehetnek egyaránt szimmetrikusak, vagy antiszimmetrikusak, vagy lehet az egyik szimmetrikus a másik antiszimmetrikus.

Többatomos molekulákra vonatkozó kiválasztási szabály

Ha a különböző elektronátmenetekre kiválasztási szabályokat akarunk levezetni a szimmetriaelemek alapján, meg kell nézni, hogy a /33/-ban található $\chi_k^* \chi_i$ függvénysszorzatot megszorozva valamelyik térkoordinátával / x, y, z / páros vagy páratlan függvényt eredményeznek-e. Ha az eredmény páratlan függvény, integrálja zérus, tehát átmenet ebben az irányban nincs. Ha viszont páros, az integrál zérustól eltérő értékű, tehát átmenet ez irányban megengedett. A $\chi_k^* \chi_i$ szorzat értékének megállapítása: szimmetrikus függvényeknek szorzata páros, antiszimmetrikus függvények szorzata szintén páros, míg szimmetrikus és antiszimmetrikus függvények szorzata páratlan függvényt eredményez. Minthogy a térkoordináta az origóban előjelet váltó lineáris függvény, tehát antiszimmetrikus, a kérdéses térirányban akkor van megengedett átmenet, ha a $\chi_k^* \chi_i$ függvénysszorzat antiszimmetrikus. Ellenkező esetben az átmenet tiltott.

Az átmenetek megállapításánál a gyakorlatban a következőképpen járunk el: megadjuk:

- 1./ A kérdéses molekula szimmetriaosztályát, majd ezen osztály elektronfüggvényeinek transzformációs sajátosságait.

2./ Megadjuk a fenti osztályokban a három térkoordináta transzformációs sajátosságait.

3./ A kapott adatokat táblázatban foglaljuk külön-külön /8 és 9-es ábra/. Átmenet akkor megengedett, ha a kombinálódó termek függvénytípusa ugyanazokat a transzformációs sajátosságokat tartalmazza, mint valamilyen térkoordináta [2].

Vegyük pl. a C_2 szimmetriaosztályt.

Fő szimmetriaeleme egy digir, jelöljük A-val a fő szimmetriaelemre /digit/ szimmetrikus szimmetriatípust, illetve B-vel a fő szimmetriaelemre antiszimmetrikus szimmetriatípust. Jelöljük ϵ -vel az egységmátrixt.

A szimmetrikus viselkedést plusz $+/+$ az antiszimmetrikus viselkedést pedig mínusz $-/-$ jellel jelöljük. A C_2 osztályba tartozó molekula elektronfüggvényeinek transzformációs sajátosságai a következők:

	ϵ	C_2
A	+	+
B	+	-

8. ábra

Végeredményben tehát két egymástól független sajátfüggvényrendszer írható fel $\chi/-x/ = \chi/x/$ és $\chi/-x/ = -\chi/x/$ szimmetriatulajdonságokkal. A három térkoordináta transzformációs sajátosságai a C_2 osztályban, ha a Z tengely a digir:

	ϵ	C_2
x	+	-
y	+	-
z	+	+

9. ábra

Az átmenetek meghatározása a C_2 szimmetriaosztályban

$$\begin{array}{rcl}
 A & \cdot & A + z \\
 A & \cdot & B - x,y \\
 B & \cdot & B + z \\
 B & \cdot & A - x,y
 \end{array}$$

Tehát: az átmeneti momentum z komponense $A \leftrightarrow A$ illetve $B \leftrightarrow B$ típusú átmenet esetén nem tűnik el, míg az x,y irányu komponens értéke $A \leftrightarrow B$ típusú átmenet esetén különbözik zérustól.

Irodalom a II. fejezethez

- [1] Supplemental Tables of Molekular Orbital Calculations 1965. ✓
- [2] Varsányi György: Szerveskémiái spektroszkópia. ✓
- [3] Longuet-Higgins and Coulson, Trans. Faraday Soc. 43. 87 /1947/
- [4] G. Heitcberg: Molekulaszinképek és molekulaszervezet II. 1959. ✓
- D.I. Blohincev: A kvantummechanika alapjai 1952. ✓
- Dr. Gilde Ferenc: Átmeneti fémek oktaéderes cianid-komplexeinek elektrontermjei az LCAO módszerrel/ kandidátusi disszertáció/
- Dr. Horváth János: Kvantummechanika 1965. ✓
- Dr. Marx György: Kvantummechanika 1964. ✓
- Török Ferenc: A kvantumkémia matematikai alapjai, az atomok elektronszerkezete 1966. ✓
- C.A. Coulson and H.C. Longuet-Higgins: The electronic structure of conjugated systems.
Proceedings of The Royal Society 39. 191 /1947/ 1024.

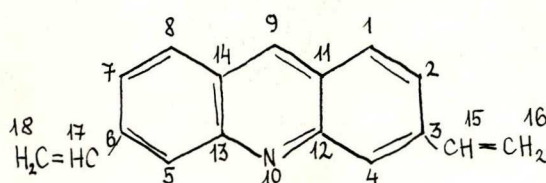
III. Fejezet

Akridinvegyületek abszorpciós spektrumának és lumineszcencia sugár- zásának vizsgálata LCAO módszerrel.

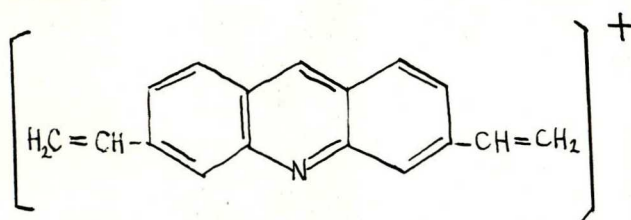
4,4'-DIVINILAKRIDIN

Tapasztalati képlete: $C_{17}H_{13}N$

Szerkezeti képletének a szerveskémiaiban használt jelölése:



E típusu vegyületek oldatban általában ionokat képeznek. Ezért egyes esetekben szokás a szerkezeti képletnél zárójelben feltüntetni töltésük nagyságát és előjelét. E feltüntetett töltés nem függ össze kizárólag valamelyik atomcsoporttal, vagy atommal az összetett ionon belül, hanem a molekula össz-hatását fejezi ki. Természetesen az összetett ionon belül található olyan atom, melyen nagyobb, másikon pedig kisebb elektrontöltés sűrűség alakul ki. A zárójeles jelölésmód IZMAILSZKIJ-től [1] származik.



A molekula elektronszerkezete:

Az egész molekulában - az akridinvázban és az oldalláncban is a C atomok és a N atom sp^2 trigonális hibridállapotban vannak. Az atomok az sp^2 pályák segítségével a C - C, C - N valamint a C - H atomok között σ típusú kötések hoznak létre. A kötéselmélet szerint a három azonos jellegű sp^2 hibridpálya egymikban fekszik. A felsorolt kötések tehát síkmolekulát hoznak létre.

Hogyan alakul ki N-nél az sp^2 hibrid és hány elektron marad vissza?

E megállapítás teljes mértékben megegyezik a valósággal, ugyanis PHILLIPS [2] röntgendifrakciós vizsgálatai kimutatták, hogy az antracén mellett a heteroatomot tartalmazó akridin is sík molekula.

A σ kötés kialakulása után a N atom és mindegyik C atom^{on} fennmarad még egy-egy elektron, melynek töltéseloszlása szulzóalaku és tengelye merőleges a σ kötések síkjára, /p elektronok/. A σ kötések kialakulása következtében a szomszédos atomok olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy kölcsönhatás alakul ki a szomszédos atomok p elektronjai között. E kölcsönhatás eredménye: az egész gyűrűrendszerre kiterjedő delokalizált π és π^* molekulapályák kialakulása, ami az akridingyűrű aromás jellegét kölcsönzi. Részletezve az egyes atomokon található töltéseket:

1./ Gyűrűben

a./ Az 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9-es szénatomok a szomszédos szénatomokkal két-két sp^2 pálya segítségével σ kötésekkel létesítenek, míg a harmadik sp^2 pálya C - H σ kötést alakít ki.

b./ A 3, 6, 11 és 14-es szénatomok mindhárom sp^2 pályákkal C - C σ kötést alakítanak ki.

c./ A 12. és 13-as szénatomok két-két sp^2 pályával a szomszédos szénatomokhoz kapcsolódik, a harmadik sp^2 pálya a C - N σ kötés kialakításában vesz részt.

d./ A gyűrűben lévő N harmadik sp^2 pályáján antiparalel spinű elektronpár helyezkedik el.

2./ Oldalláncban:

a./ A 15. és 17. szénatomok két-két sp^2 pálya segítségével C - C σ kötést, míg a harmadik sp^2 pálya segítségével C - H σ kötést létesítenek.

b./ A 16. és 18. szénatomok két-két sp^2 pályája C - H, a harmadik sp^2 pályája C - C kötést hoznak létre. Az atomokon fennmaradó p elektronok π típusú kötésekkel hoznak létre. A π kötés síkja merőleges a σ kötés síkjára. Az oldallánc π elektronfelhője konjugációs kölcsönhatásba lép a gyűrűrendszer π elektronfelhőjével -- megfelelő pályáátfedések révén -- így végeredményben az egész molekulában delokalizált π és π^* molekulapályák alakulnak ki. Az egész molekulának egységes π elektronrendszere jön létre, amelyet 18 π elektron alkot.

Ez azt jelenti, hogy az oldallánc σ kötési ugyanabban a síkban vannak mint a gyűrű σ kötési. Tehát nemcsak a gyűrűrendszerünk helyezkedik el síkban, hanem ugyanabban a síkban fekszik az oldallánc atomcsoportja is, amelyben a gyűrűrendszer. Tehát nemcsak az akridin, hanem a 4,4'-divinilakridin is síkmolekulának fogható fel. E kitétel igen fontos a rendszer szimmetriasajátosságainak és lumineszcencia sugárzásának vizsgálatánál. A π elektronok szerepét az abszorpcióban és a lumineszcencia sugárzásban már említettem. Az abszorpció és lumineszcencia sugárzás vizsgálatának első lépésében határozzuk meg rendszerünk π elektronjainak lehetséges energiaértékeit.

A molekula π típusu pályáinak lehetséges energiaértékei

Az E_i energiaértékek meghatározására az MO módszer LCAO közelítését használom. A molekula pályafüggvényeit a C atomok és a N atom 2p atomi pályáiból építjük fel LC-vel. Jelöljük a molekulapályákat φ_i -vel, a megfelelő atomi pályákat pedig χ_i -vel. A molekulapályákat az ismert módon kombináljuk:

$$\varphi_j = \sum_i c_{ij} \chi_i \quad / 1 /$$

Természetesen fennállnak a

$$\int \varphi_j^2 d\tau = 1 \quad / 2 /$$

$$\int \chi_i^2 d\tau = 1 \quad / 3 /$$

normálási feltételek.

Molekulánkra vonatkozó szekuláris egyenletrendszer az ismert módon kapjuk meg a

$$\sum_{i=1}^n c_i (H_{ik} - E S_{ik}) = 0 \quad / 4 /$$

egyenletből, ahol $n = 18$,

$k = 1, 2 \dots 18$.

Itt is

$$H_{ik} = \int \chi_i^* H \chi_k d\tau \quad / 5 /$$

$$S_{ik} = \int \chi_i \chi_k d\tau$$

/ 6 /

és C - C kötés esetén:

$$H_{ik} = \begin{cases} \alpha_c & \text{ha } i = k \\ \beta_{cc} & \text{ha } i \text{ és } k \text{ szomszédos} \\ 0 & \text{minden más esetben,} \end{cases}$$

/ 5 / 1 /

valamint C - N kötés esetén:

$$H_{ik} = \begin{cases} \alpha_N & \text{ha } i = k \\ \beta_{cN} & \text{ha } i \text{ és } k \text{ szomszédos} \\ 0 & \text{minden más esetben.} \end{cases}$$

/ 5 / 2 /

A N atom Coulomb integrálját a következő alakban szokás felvenni / 3 /:

$$\alpha_N = \alpha_c + h\beta$$

/ 7 /

a rezonancia-integrál pedig

$$\beta_{cN} = k\beta_{cc}$$

/ 8 /

itt a h és k valószínűségi faktorok. Az irodalomban [3] különböző h és k értékekre adják meg a molekulák elektronenergiaértékeit. Hogy a választott h és k értékek közül melyik a legalkalmasabb, azt az elektronenergiaértékeknek a gyakorlati tapasztalattal való összehasonlítása dönti el. Dolgozatomban a h = 1 és k = 1 értékeket használok számításaimban, tehát a szekuláris egyenletekben a megfelelő helyeken

$$\alpha_N = \alpha_c + \beta$$

/ 9 /

$$\beta_{cN} = \beta_{cc}$$

/ 10 /

értékek szerepelnek.

Első közelítésben mind a C - C, mind a C - N S_{ij} átfedéseket zérusnak vesszük. Tehát:

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{ha } i = j \\ 0 & \text{ha } i \neq j \end{cases}$$

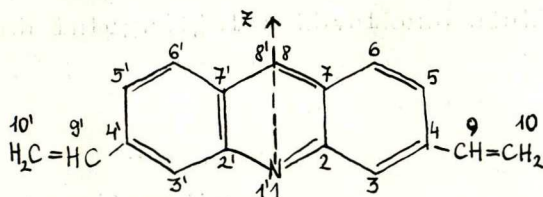
/ 6 / 1 /

2
Mivel mind
két fél
Coulomb-nak
h = 1/2

22

Vizsgált vegyületünk szekuláris problémája 18 dimenziós, ez azt jelenti, hogy szekuláris egyenletrendszerünkben felírt determináns kifejtésével az E energiára 18-ad foku algebrai egyenletet nyerünk, melynek gyökei csak hosszadalmas számításokkal lehet megközelíteni. Egyszerűsödik problémánk megoldása, ha figyelembe vesszük a molekula szimmetria sajátosságait. Molekulánk a C_2 szimmetriaosztályba tartozik, melynek fő szimmetriaeleme egy kétforgású szimmetriatengely: digir.

Felhasználva, hogy molekulánk síkmolekula, helyezzük el derékszögű koordinátarendszerben úgy, hogy a molekula síkja egybeessen a koordinátarendszer YZ síkjával. Legyen a Z tengely a kétforgású szimmetriatengely, az atomokat pedig számozzuk a következőképpen:



Ha a molekulában csak digir van, akkor a megfelelő szimmetriaművelet következtében az elektronfüggvények vagy szimmetrikusak, vagy antiszimmetrikusak lesznek a Z tengelyre. Ez azt jelenti, hogy a megfelelő atomokhoz tartozó LC konstansok $/c_i/$ vagy egyenlők lesznek egymással, vagy azonos nagyságúak de ellenkező előjelűek. A molekula szimmetriája tehát lehetővé teszi, hogy a 18-ad rendű determináns helyett egy 10-ed és egy 8-ad rendű determináns kifejtésével nyert polinomokból határozzuk meg a E_i energiaértékeket a következők szerint:

I.

Jelöljük azt az esetet amikor a szimmetriaművelet nem változtatja meg a pályafüggvényt: S_z - vel. Ez esetben az LC konstansokra a következő azonosságok állnak fenn:



$$\begin{array}{ll}
 c_1 = c_1' & c_6 = c_6' \\
 c_2 = c_2' & c_7 = c_7' \\
 c_3 = c_3' & c_8 = c_8' \\
 c_4 = c_4' & c_9 = c_9' \\
 c_5 = c_5' & c_{10} = c_{10}'
 \end{array}$$

/ 11 /

Igy a /4/ a következő alakot nyeri, figyelembevételével, hogy a N atom esetén α_c helyett $\alpha_c + \beta$ értéket vezetünk be, valamint figyelembe vesszük a /5/1/, /5/2/, /6/1/ és /11/-es feltételeket:

$$/1-x/ \quad c_1 + 2c_2 = 0$$

$$c_1 - xc_2 + c_3 + c_7 = 0$$

$$c_2 - xc_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 - xc_4 + c_5 + c_9 = 0$$

$$c_4 - xc_5 + c_6 = 0$$

$$c_5 - xc_6 + c_7 = 0$$

$$c_2 + c_6 - xc_7 + c_8 = 0$$

$$2c_7 - xc_8 = 0$$

$$c_4 - xc_9 + c_{10} = 0$$

$$c_9 - xc_{10} = 0$$

/ 4/1 /

$$\text{ahol } -x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

/ 12 /

Az egyenletrendszer szekuláris determinánsa:

$$\begin{vmatrix}
 /1-x/ & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -x & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -x & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x
 \end{vmatrix} = D/s/ \quad / 13 /$$

/div.akr./

A determináns kifejtésével az x értékére a következő kifejezést nyerjük:

$$x^{10} - x^9 - 12x^8 + 10x^7 + 47x^6 - 31x^5 - 72x^4 + 34x^3 + 38x^2 - 12x - 4 = 0 \quad / 14 /$$

II.

Jelöljük azt az eseten A_z - vel mikor a szimmetriaművelet a függvényt ellenkező előjelű alakban viszi át abszolút értékének változatlansága mellett. A megfelelő LC konstansok között most a következő összefüggés áll fenn:

$$\begin{aligned}
 c_1 &= -c_1' = 0 & c_6 &= -c_6' \\
 c_2 &= -c_2' & c_7 &= -c_7' \\
 c_3 &= -c_3' & c_8 &= -c_8' = 0 \quad / 15 / \\
 c_4 &= -c_4' & c_9 &= -c_9' \\
 c_5 &= -c_5' & c_{10} &= -c_{10}'
 \end{aligned}$$

Igy a /4/ a következő alakot nyeri, figyelembevéve az /5/1/ , /5/2/, /6/1/ valamint a /15/-ös összefüggéseket:

$$-xc_2 + c_3 + c_7 = 0$$

$$c_2 - xc_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 - xc_4 + c_5 + c_9 = 0$$

$$c_4 - xc_5 + c_6 = 0$$

$$c_5 - xc_6 + c_7 = 0$$

$$c_2 + c_6 - xc_7 = 0$$

$$c_4 - xc_9 + c_{10} = 0$$

$$c_9 - xc_{10} = 0$$

/ 4/2 /

ahol x a /12/-ben megadott érték.

Az egyenletrendszer szekuláris determinánsa:

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = D/a/ \quad / 16 /$$

/divinilakridin/

A determinánst kifejtve x -re a következő egyenletet nyerjük:

$$x^8 - 8x^6 + 19x^4 - 16x^2 + 4 = 0 \quad / 17 /$$

A /14/ és /17/-es egyenletek zérushelyeit az un. HORNER-elrendezéssel határoztam meg [4]. A /14/ és /17/ szekuláris egyenletek zérushelyei konjugált rendszerünk molekulapályáinak energiáit adják meg. A 37. oldal /25/-ös egyenlete szerint az energia egy α konstansok erejéig van meghatározva β egységben. A molekula $\Pi \leftrightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmeneteivel kapcsolatos abszorpció és emisszió vizsgálatainál α értéke nem játszik szerepet, így értékének ismerete nem feltétlenül szükséges.

A molekulapálya energiákat és szimmetriaállapotokat a 3. táblázat tartalmazza $S = 0$ esetén.

szegő-
magas

3. táblázat

Állapot		Energia	Állapot		Energia
Szimmetria	C ₂	β egységben	Szimmetria	C ₂	β egységben
S _z	A	- 2,38926	S _z	A	0,56934
A _z	B	- 2,13578	A _z	B	0,66215
S _z	A	- 1,74093	S _z	A	0,88435
A _z	B	- 1,41421	A _z	B	1,00000
S _z	A	- 1,26339	A _z	B	1,41421
A _z	B	- 1,00000	S _z	A	1,62626
S _z	A	- 0,88092	S _z	A	1,83399
A _z	B	- 0,66215	A _z	B	2,13578
S _z	A	- 0,22101	S _z	A	2,58862

Az S_z a Z tengelyre szimmetrikus állapotnak megfelelő polinom zérushelyeire, az A_z a Z tengelyre antiszimmetrikus állapotnak megfelelő polinom zérushelyeire utal. Az esetben, ha az x₁ értékek pozitívok, tehát x₁ > 0 akkor kötőpálya energiáról van szó. Ha pedig az x₁ értékei negatívok, tehát x₁ < 0 akkor lazító pályákról beszélünk.

A $\Pi \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmenetek energiái

/ Az abszorpciós spektrum értelmezése /

A spektrum értelmezésénél figyelembe vesszük a konjugált rendszerünk elektronrendszerének energiaállapotait, valamint az átmenetekkel kapcsolatos kiválasztási szabályokat. A molekula szimmetriájából adódóan az abszorpciós sávok a következő típusú /megengedett/ elektronátmenetekhez rendelhetők:

a./ Az 1, 3, 5, 7 és 9-es sorozat:/ a számok jelentését lásd az 55. oldalon lévő szöveges magyarázatban/.

4/a. táblázat

A sávok sorszám	Á t m e n e t	
	tipusa	iránya
1	A → A	z
2	B → A	x,y
3	A → A	z
4	B → A	x,y
5	B → A	x,y
6	A → A	z
7	A → A	z
8	B → A	x,y
9	A → A	z

b./ A 2, 4, 6 és 8-as sorozat:

4/b. táblázat

A sávok sorszám	Á t m e n e t	
	tipusa	iránya
1	A → B	x,y
2	B → B	z
3	A → B	x,y
4	B → B	z
5	B → B	z
6	A → B	x,y
7	A → B	x,y
8	B → B	z
9	A → B	x,y

A legkisebb energiájú sávnak a legmagasabb energiájú betöltött $0,56934 \beta$ / és a legalacsonyabb energiatartalmu lazítópálya $-0,22101 \beta$ / közötti elektronátmenet felel meg. Ez az első sáv.

A második sáv az előzőnél egyel alacsonyabb energiaállapotú betöltött $0,66215 \beta$ / és a legalacsonyabb energiaállapotú $-0,22101 \beta$ / üres lazítópálya közötti elektronátmenethez rendelhető. Természetesen ezen átmenet már nagyobb frekvenciájú sávnak felel meg, mivel a szóbanforgó két pálya energiakülönbsége nagyobb mint az első sávnál említett molekulapályák energiakülönbségei. A sorozat képzését tovább folytathatjuk az előző megfontolások alapján, tehát: mindig kisebb-kisebb energiájú betöltött molekulapályák és a legalacsonyabb energiájú üres lazítópálya közötti elektronátmenethez egy-egy abszorpciós sávot rendelünk. Így megkapjuk az első lazítópályára vonatkozó ún. első sorozatot, mely divinilakridinnél -- mivel 9 betöltött kötőpálya van -- 9 sávból áll.

A második sorozatot az első sorozattal analóg módon származtatjuk:

sorbavesszük az összes betöltött molekulapályákról a második $-0,66215 \beta$ / lazítópályára történő elektronátmeneteket. A második sorozat esetén szintén 9 abszorpciós sávot tudunk képezni. Mivel 9 lazítópálya van elvileg 9 sorozat képezhető.

A további sorozatokat ugyanugy képezzük, mint az első két sorozatot, csak

a harmadik sorozatnál a	$-0,88092 \beta$
a negyedik sorozatnál a	$-1,00000 \beta$
az ötödik sorozatnál a	$-1,26339 \beta$
a hatodik sorozatnál a	$-1,41421 \beta$
a hetedik sorozatnál a	$-1,74093 \beta$
a nyolcadik sorozatnál a	$-2,13578 \beta$
a kilencedik sorozatnál a	$-2,38926 \beta$

energiájú lazítópályákat vesszük figyelembe, természetesen minden sorozatban 9-9 abszorpciós sávot képezhetünk. Az egyes sorozatokat és a sorozatokon belüli elektronátmenetek energiáit β egységben az 5. táblázat tartalmazza.

A sorozatok ilyen felvétele természetesen teljesen önkényes, de előnye, hogy minden lehetséges átmenetet tartalmazza. Ha a β -ban kapott energiaértékeket nagyság szerint felírjuk, akkor közülük a jellemzőket könnyen ki tudjuk választani.

A gyakorlatban legtöbbször a legkisebb frekvenciájú /legnagyobb hullámhosszu/ első abszorpciós sávot szokás megadni, amely a legmagasabb energiatartalmu betöltött kötőpályáról a legalacsonyabb energiatartalmu üres lazítópályára történő elektronátmenethez van rendelve. Ez 4,4'-divinilakridinnél $A \rightarrow A$ típusu átmenethez rendelhető és z irányban megengedett. Dolgozatomban ezen kívül megadom a látható fény tartományába eső legkisebb és legnagyobb frekvenciájú abszorpciós sávokat, melyek közül az előbbi $A \rightarrow B$ átmenethez, az utóbbi $B \rightarrow A$ átmenethez rendelhető, mindkettő x,y irányban megengedett. Végül az U.V. tartomány néhány jellegzetes abszorpciós sávját számítottam ki. Ezek:

- 1./ A közeli U.V. tartomány két szélső sávja, melyek $B \rightarrow B$ valamint $A \rightarrow B$ átmenethez rendelhető, z illetve x,y irányban megengedettek.
- 2./ A rövidebb U.V. zóna: itt a legkisebb frekvenciájú abszorpciós sáv $A \rightarrow B$ típusu átmenethez rendelhető x,y irányban. A 4,4'-divinilakridin esetén lehetséges legnagyobb frekvenciájú abszorpciós sáv e tartományba esik és $A \rightarrow A$ típusu átmenethez tartozik z irányban polárizva. A Schumann-ibolya tartományban a 4,4'-divinilakridin már nem abszorbeál, mivel e tartományba eső sugarak $5,58812\beta$ energiánál nagyobb energiájúak.

Itt jegyzem meg: a következőkben minden molekulánál

- 1./ A β értékét $-25,56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ értéknek választottam [3] ,
- 2./ a látható fény tartományát $7200 \text{ \AA} - 4000 \text{ \AA}$ intervallumnak vettem, ami az első pont és a második számú melléklet figyelembevételével $-1,55237\beta$ és $-2,79406\beta$ / energiatartományoknak felel meg.

A 4,4'-divinilakridinnél a megfelelő elektronátmenetek energiaértékeit β -ban, cm^{-1} -ben és $\text{\AA}$ -ben a 6. táblázat tartalmazza.

5. táblázat

4,4'-divinilakridin $\Pi \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban									
A sávok sorszáma	Sorozatok								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	-0,79035	-1,23149	-1,45026	-1,56934	-1,83273	-1,98355	-2,31027	-2,70512	-2,95860
2	-0,88316	-1,32430	-1,54307	-1,66215	-1,92554	-2,07636	-2,40308	-2,79793	-3,05141
3	-1,10536	-1,54650	-1,76527	-1,88435	-2,14774	-2,29856	-2,62528	-3,02013	-3,27361
4	-1,22101	-1,66215	-1,88092	-2,00000	-2,26339	-2,41421	-2,74093	-3,13578	-3,38926
5	-1,63522	-2,07636	-2,29513	-2,41421	-2,67760	-2,82842	-3,15514	-3,54999	-3,80347
6	-1,84727	-2,28841	-2,50718	-2,62626	-2,88965	-3,04047	-3,36719	-3,76204	-4,01552
7	-2,05500	-2,49614	-2,71491	-2,83399	-3,09738	-3,24820	-3,57492	-3,96977	-4,22325
8	-2,35679	-2,79793	-3,01670	-3,13578	-3,39817	-3,54999	-3,87671	-4,27156	-4,52504
9	-2,80963	-3,25077	-3,46954	-3,58862	-3,85261	-4,00288	-4,32955	-4,72440	-4,97788
A sorozatokhoz tartozó lazító pályák energiái β -ban	-0,22101	-0,66215	-0,88092	-1,00000	-1,26339	-1,41421	-1,74093	-2,13578	-2,38926

6. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\Pi \rightarrow \Pi^*$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeleli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'- divinil- akridin	β	-0,79035	-1,56934	-2,74093	-2,79793	-3,58862	-3,76204	-4,97788
	cm^{-1}	7071,68	14042,07	24524,56	25034,58	32209,28	33660,96	44539,75
	$\text{\AA}$	14140,91	7121,45	4077,55	3994,47	3104,69	2970,81	2245,19

A $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek energiái

/ A lumineszcencia spektrum értelmezése /

A lumineszcencia spektrum értelmezésénél első lépésben minden esetben meghatározzuk rendszerünk Π elektronjainak lehetséges energiaértékeit. A meghatározásnál az MO módszer LCAO közelítését használtam. Az energiaértékek meghatározásánál figyelembevettem a kérdéses rendszer elektronfüggvényeinek szimmetriaviszonyait. Mivel molekulánk -- közöttük a 4,4'-divinilakridin is -- a C_2 szimmetriaosztályba tartozik, így a fő szimmetriaelemre /digir/ szimmetrikus és antiszimmetrikus elektronállapotokat különböztetünk meg. A Π elektron-energia értékek meghatározásánál tehát két energiasorozatot kapunk. Az egyik sorozatba azokat az energiaértékeket soroltam, amelyeket a fő szimmetriaelemre szimmetrikus elektronfüggvények figyelembevételkor nyertem, a másik sorozatba pedig azokat az energiaértékeket, amelyeket a fő szimmetriaelemre antiszimmetrikus elektronfüggvények figyelembevételkor kaptam. Jelöljük az előző sorozatot S-el, az utóbbi sorozatot T-vel. A két sorozatot külön-külön felírva 4,4'-divinilakridinnél a következő eredmények adódnak:

7. táblázat

Energia β -ban	
S szintrendszer	T szintrendszer
- 2,38926	- 2,13578
- 1,74093	- 1,41421
- 1,26339	- 1,00000
- 0,88092	- 0,66215
- 0,22101	0,66215
0,56934	1,00000
0,88435	1,41421
1,62626	2,13578
1,83399	
2,58862	

Természetesen meg kell jegyezni, hogy a két sorozat ilyen jellegű szétválasztása teljesen formális jellegű, mivel a két energia-szintrendszer egy időben létezik a molekulában.

A megfelelő elektronátmenetekre vonatkozó kiválasztási szabályokat az abszorpciós spektrum tárgyalásánál közöltem. /a 4,4'-divinilakridinre vonatkozólag lásd a 4/a, 4/b táblázatokat /

Második lépésben feltételezem, hogy lumineszcencia sugárzás esetén érvényben marad az abszorpciónál közölt kiválasztási szabály.

Felvetődik a kérdés, hogyan értelmezhetjük a különböző lumineszcencia sugárzásokat? A lumineszkáló molekuláknak két fajta spektruma jöhet létre:

1.* A rövidideig tartó világítás és az első fajta utóvilágítás, melynek spektrális összetétele azonos, csak a világítás időtartamában különböznek egymástól, /lehet rezonancia fluoreszcencia /.

2.* Második fajta utóvilágítás, mely az 1. pontban említettekénél kisebb frekvenciával valósul meg.

22
Tételezzük fel, hogy lumineszkáló anyagoknál gerjesztés után külső hatásra az eredetileg szingulett elektronállapot triplett állapotta alakulhat. A triplett állapot a rendszer metastabil állapota. Ha a triplett állapotot Tyerenyin után mint biradikális állapotot fogjuk fel, akkor a szingulett - triplett átalakulást mint energiabefektetést igénylő folyamatot kell figyelembevenni. Tegyük fel, hogy luminofóroknál a szingulett-triplett átalakuláshoz szükséges energiát a molekula a gerjesztési energiából fedezi. Így a szingulett-triplett átalakuláskor a gerjesztett elektron a megfelelő lazító pályáról egy alacsonyabb energiájú lazító pályára esik vissza. Az elektron energiájának csökkenése a megfelelő biradikális állapot létrehozásához szükséges energia nagyságától függ.

23
Az eddig elmondottakból következik, hogy szingulett-triplett elektronátmenet esetén energiakisugárzás nincs. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy a biradikális állapot úgy jön létre, hogy a gerjesztett Π elektron a szingulett-triplett átmenetkor közvetlenül az utána következő energiában szegényebb lazító Π^* molekulapályára esik vissza. /Ennyi energiát kell befektetni a megfelelő biradikális állapot létrehozásához/.

A rendszer biradikális állapotban rövidebb-hosszabb ideig maradhat, a körülményektől függően.

Egy idő után a biradikális állapot megszűnik, hőenergia felszabadulás közben. A molekula az eredetileg befektetett gerjesztési energia és a biradikális állapot megszűnésekor felszabaduló energia különbségének megfelelő gerjesztési szinten szingulett állapotúvá válik. /Az elektron marad az utóbbi lazító Π^* pályán, csak spinjének iránya változik meg./ Lumineszcencia emisszió esetén - ez esetben - tehát az elektron alacsonyabb energiájú lazítópályáról kerül vissza a megfelelő kötőpályára, mint az esetben ha nem játszódtott volna le a fent leírt módon a szingulett-triplett elektronátmenet. Tehát ez utóbbi elektronátmenethez rendelt hullám kisebb energiájú, mintha rezonancia fluoreszcenciával állnánk szemben.

A másodikfajta utóvilágítás esetén a lumineszcencia világítást megelőzi egy $S' \rightarrow T'$ illetve $T' \rightarrow S'$ típusu elektronátmenet, amelyek nem járnak energiakisugárzással. Az előzőekben elmondottak szerint nem veszek figyelembe $S' \rightarrow S'$ és $T' \rightarrow T'$ típusu szingulett-triplett átalakulásokat. Ezen elektronátmenetek $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ típusuak. E típusu elektronátmeneteket követik a $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek, amelyek végeredményben a lumineszcencia spektrumot határozzák meg. A $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek fajtái a következők: $S' \rightarrow S$, $S' \rightarrow T$, $T' \rightarrow S$, $T' \rightarrow T$. Ahol az S' -s és T' -s tagok a S és T energiaszintrendszer lazítópályáinak energiáit jelentik. Ezen átmenetek sorozatokat alkotnak. Az egyes sorozatok képzése a következőképpen történik: sorbaveszem az egyes lazítópályákról a kötőpályákra történő $\Pi^* \rightarrow \Pi$ elektronátmeneteket. Egy-egy sorozathoz azokat az energiaértékeket /energiakülönbségeket/ sorolom, amelyek ugyanarról a lazítópályáról az S jellegű, ill. T jellegű kötőpályákra történő elektronátmenetekkor szabadulnak fel.

1./ Feltételezem, hogy az 1.^x pontban leírt világítások rezonancia-fluoreszcenciák, tehát az emisszióban ugyanazon hullámhosszuságú vonalak szerepelnek, mint az abszorpcióban.

2./ A 2.^x pontban leírt másodfajta utóvilágítás esetén elvileg tehát négyfajta sorozat képezhető. A $T' \rightarrow S$ ill. $T' \rightarrow T$ fajtájú, $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek energiáit a 8/a, 8/b táblázat tartalmazza. Ezen átmeneteket $S' \rightarrow T'$ fajtájú, $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ típusu sugárzás nélküli elektronátmenet előzi meg. Az $S' \rightarrow T$ ill. $S' \rightarrow S$ fajtájú, $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek energiáit pedig a 10/a, 10/b. táblázat foglalja magába. E típusu sugárzást $T' \rightarrow S'$ fajta, $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmenet előzi meg.

8/a. táblázat

4,4'-divinylakridin $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu, $T^* \rightarrow S$ fajtájú elektronátmenetek energiaértékei β -ban				
A kötőpályák sorsz.	Sorozatok			
	I	II	III	IV
1	-1,23149	-1,56934	-1,98355	-2,70512
2	-1,54650	-1,88435	-2,29856	-3,02013
3	-2,28841	-2,62626	-3,04047	-3,76204
4	-2,49614	-2,83399	-3,24820	-3,96977
5	-3,25077	-3,58862	-4,00283	-4,72440
A sorozatokhoz tartozó laz.pályák energiái β -ban	-0,66215	-1,00000	-1,41421	-2,13578

8/b. táblázat

4,4'-divinylakridin $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu, $T^* \rightarrow T$ fajtájú elektronátmenetek energiaértékei β -ban				
A kötőpályák sorsz.	Sorozatok			
	I	II	III	IV
1	-1,32430	-1,66215	-2,07636	-2,81793
2	-1,66215	-2,00000	-2,41421	-3,13578
3	-2,07636	-2,41421	-2,82842	-3,54999
4	-2,79793	-3,13578	-3,54999	-4,27156
A sorozatokhoz tartozó lazító pályák energiái β -ban	-0,66215	-1,00000	-1,41421	-2,13578

10/a. táblázat

4,4'-divinylakridin $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $S' \rightarrow S$ fajtájú elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban					
A kötőpályák sor-száma	Sorozatok				
	I	II	III	IV	V
1	-0,79035	-1,45026	-1,83333	-2,31027	-2,95860
2	-1,10536	-1,76527	-2,14834	-2,62528	-3,27361
3	-1,84727	-2,50718	-2,89025	-3,36719	-4,01552
4	-2,05510	-2,71491	-3,09798	-3,57492	-4,22325
5	-2,80963	-3,46954	-3,85261	-4,32955	-4,97788
A sorozatokhoz tartozó laz. pályák energ. β -ban	-0,22101	-0,88092	-1,26339	-1,74093	-2,38926

10/b. táblázat

4,4'-divinylakridin $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $S' \rightarrow T$ fajtájú elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban					
A kötőpályák sor-száma	Sorozatok				
	I	II	III	IV	V
1	-0,88316	-1,54307	-1,92554	-2,40308	-3,05141
2	-1,22101	-1,88092	-2,26339	-2,74093	-3,38926
3	-1,63522	-2,29513	-2,67760	-3,15514	-3,90347
4	-2,35679	-3,01670	-3,39917	-3,87671	-4,52504
Asorozatokhoz tartozó laz.pályák energiái β -ban	-0,22101	-0,88092	-1,26339	-1,74093	-2,38926

A fent leírt legjellemzőbb elektronátmenetek energiáit β -ban, cm^{-1} és Å-ben a 9/a, 9/b, 11/a és 11/b táblázatokban foglalom össze.

9/a. táblázat

Molekula	Energia egységek	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $T' \rightarrow S$	U.V. tartomány					
			Látható fénytartomány		közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-divi- nilakri- din	β	-1,23149	-1,56934	-2,70512	-2,83399	-3,58862	-3,76204	-4,72440
	cm^{-1}	11018,80	14042,07	24204,15	25357,02	32205,52	33660,98	42271,73
	$\text{\AA}$	9075,40	7121,45	4131,52	3943,66	3105,06	2970,81	2365,65

9/b. táblázat

Molekula	Energia egységek	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $T' \rightarrow T$	U.V. tartomány					
			Látható fénytartomány		közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-divi- nilakri- din	β	-1,32430	-1,66215	-2,41421	-2,79793	-3,54999	-	-4,27156
	cm^{-1}	11849,22	14871,74	21601,23	25034,58	31763,65	-	38219,93
	$\text{\AA}$	8439,39	6724,16	4629,37	3994,47	3148,25	-	2616,44

11/a. táblázat

Molekula	Energia egységek	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $S' \rightarrow T$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-divi- nilakri- din	β	-0,88316	-1,63522	-2,74093	-3,01670	-3,39917	-3,90347	-4,52504
	cm^{-1}	7901,88	14631,19	24524,56	26992,02	30414,19	34926,43	40487,95
	$\text{\AA}$	12655,22	6834,71	4077,55	3704,79	3287,93	2863,16	2469,83

11/b. táblázat

Molekula	Energia egységek	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $S' \rightarrow S$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-divi- nilakri- din	β	-0,79035	-1,76527	-2,71491	-2,80963	-3,57492	-3,85261	-4,97788
	cm^{-1}	7071,68	15794,81	24291,75	25139,06	31986,72	34471,16	44539,03
	$\text{\AA}$	14140,91	6331,19	4116,63	3977,85	3126,27	2900,97	2245,22

A 4,4'-divinilakridinre vonatkozóan a következő megállapításokat tehetjük a 8/a, 8/b, 11/a, 11/b, valamint a 6. táblázat összehasonlítása alapján.

1./ A legkisebb energiájú ún. I. átmenet abszorpció esetén 14140,91 Å értéket vesz fel. Rezonancia-fluoreszcencia esetén a legkisebb energiájú sávnak szintén 14140,91 Å hullámhossz felel meg, amely $S' \rightarrow S$ fajta átmenet. Ugyanilyen energiájú emissziós sáv megjelenhet a másodikfajta utóvilágítás esetén is, csak ez esetben az emissziós fény hullámhosszánál kisebb hullámu /nagyobb energiájú/ abszorpciónak kell megelőznie az emissziót. Mivel feltételeztem, hogy a $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ típusu szingulett-triplett sugárzás nélküli elektronátmenetek csak szomszédos lazítópályák között valósulhatnak meg, ezért a 4,4'-divinilakridin I. emissziós átmenetét $-0,79035 \beta$ / olyan gerjesztés előzi meg, hogy egy Π elektron a legmagasabb energiájú kötőpályáról a $0,56934 \beta$ -ról a $-0,66215 \beta$ energiájú lazítópályára kerül. A gerjesztés ez esetben $-1,23149 \beta$. A szingulett-triplett átalakuláshoz $-0,44114 \beta$ energia használódik fel, ugyanis az elektron a fent említett lazítópályáról a $-0,22101 \beta$ energiájú lazítópályára esik vissza. Innen történik azután a $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu emissziós átmenet a legnagyobb energiatarthamu kötőpályára. Tehát a legkisebb energiájú emissziós sáv létrehozásához másodikfajta utóvilágításnál a kialakuló emissziós sáv energiájánál $-0,44114 \beta$ -val nagyobb energiájú gerjesztésre van szükség.

2./ A legnagyobb energiájú abszorpciós sáv a spektrumban 2245,19 Å hullámhossznál van. Rezonancia fluoreszcencia esetén a 11/b. táblázat szerint az emissziós spektrumban is megtalálható a 2245,19 Å hullámhosszu sáv. A másodikfajta utóvilágítás azonban csak nagyobb hullámhosszon /kisebb energiával/ valósulhat meg $T' \rightarrow S$ átmenettel. Ugyanis a 4,4'-divinilakridinnél a lehetséges legnagyobb energiájú gerjesztés $-4,97788 \beta$ energiájú. E gerjesztés után valósul meg a szingulett-triplett átalakulás, amelyhez $-0,24348 \beta$ energia használódik fel, mivel az elektron a legmagasabb energiájú lazítópályáról a $-2,38926 \beta$ -ról az alatta lévő $-2,13578 \beta$ energiájú lazítópályára kerül. E pályáról valósul meg a $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenet a kiindulási kötőpályára, melynek energiája $2,58862 \beta$. Ezen elektronátmenetkor $-4,72440 \beta$ nagyságú energia szabadul fel, amely $2365,65 \text{ Å}$ -nek felel meg.

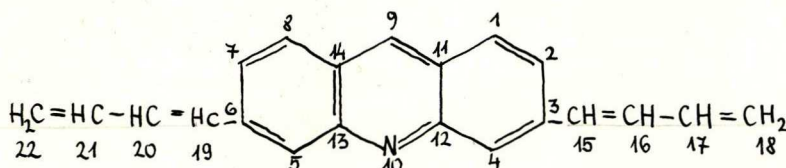
3./ A közbeeső emissziós sávok értelmezése az 1. és 2. pontokban leírtakhoz hasonló módon történik.

4,4'-DIBUTADIÉNAKRIDIN

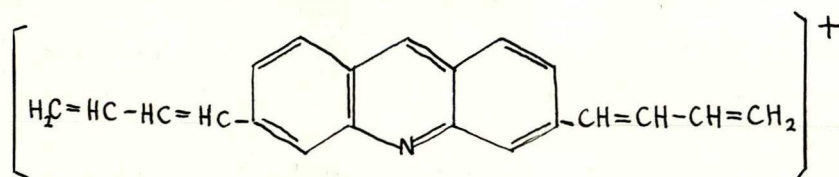
Tapasztalati képlete: $C_{21}H_{17}N$

Tárgyalása a 4,4'-divinilakridin tárgyalásmódjával analóg történik.

Szerkezeti képletének a szerveskémiai használt jelölései:



Az IZMAILSZKIJ által javasolt jelölés:



A molekula elektronszerkezete:

A 4,4'-divinilakridin elektronszerkezetével teljesen analóg, tehát a C atomok és a N atom sp^2 trigonális hibridállapotban vannak, a pályák a σ típusú kötések hozták létre. Az atomonként fennmaradó 1-1 p elektron /összesen 22/ kölcsönhatása az egész molekulára kiterjedő delokalizált Π és Π^* típusú molekulapályákat eredményez. Az egyes atomokon található kötések részletezve:

1./ Gyűrűben :

Azonos a 4,4'-divinilakridinnél mondottakkal.

2./ Oldalláncban :

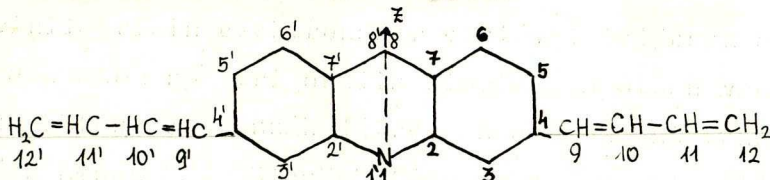
- a./ A 15, a 16, 17, 19, 20 és 21-es C atomok két-két sp^2 pályával C - C σ kötést még a harmadik sp^2 pályával C - H σ típusú kötést létesítenek.
- b./ A 18 és 22-es C atomok két-két sp^2 pályája C - H , a harmadik sp^2 pálya C - C σ típusú kötést hoz létre.
- c./ A C atomonként fennmaradó egy-egy p elektron egymással kölcsönhatásban lévő Π típusú kötések hozták létre az oldallánc atomjai között.

Az oldalláncban kialakuló Π elektronfelhő és a gyűrűrendszer Π elektronrendszere konjugációs kölcsönhatásba lép egymással. Így itt is ugyan-
 ugy mint a 4,4'-divinilakridinnél az egész molekulának egységes Π elekt-
 ronrendszere lesz amelyet 22 elektron alkot.

A 4,4'-dibutadiénakridin sik-molekula ami igen fontos a rendszer szimmet-
 riája szempontjából. Feltételezhető, hogy a molekula térbeli alakja és
 lumineszkálása között összefüggés van. Az abszorpciós és lumineszcencia
 sugárzás spektrumainak meghatározásánál ismerni kell a rendszer lehet-
 séges elektronenergia értékeit.

A molekula Π típusu pályáinak lehetséges energiaértékei

A meghatározás megegyezik a 4,4'-divinilakridin megfelelő energiaérté-
 keinek meghatározásával. Mivel a molekulánk sik molekula, helyezzük el
 derékszögű koordináta-rendszerben úgy, hogy a molekula síkja egybeessen
 a koordináta-rendszer YZ síkjával. Molekulánk a C_2 szimmetriaosztályba
 tartozik. Fő szimmetriaeleme legyen a Z tengellyel egybeeső digir. Az
 atomokat számozzuk a következő-képpen:



Molekulánkra vonatkozó szekuláris egyenlet az ismert /4/ .

$$\text{Itt } n = 22$$

$$k = 1, 2, 3 \dots 22$$

A 4,4'-dibutadiénakridin szekuláris problémája 22 dimenziós, tehát
 az E energiára 22-ed foku algebrai egyenletet nyerünk. A molekula
 szimmetria sajátosságait figyelembe véve problémánk egy 10-ed és egy 12-ed
 foku egyenlet zérushelyeinek megállapítására egyszerűsödik.

I.

A Z tengelyre szimmetrikus pályafüggvény esetén az LC konstansok között
 a következő azonosságok állnak fenn:

$$\begin{array}{ll}
 c_1 = c_1' & c_7 = c_7' \\
 c_2 = c_2' & c_8 = c_8' \\
 c_3 = c_3' & c_9 = c_9' \\
 c_4 = c_4' & c_{10} = c_{10}' \\
 c_5 = c_5' & c_{11} = c_{11}' \\
 c_6 = c_6' & c_{12} = c_{12}'
 \end{array}$$

/ 18 /

Figyelembevéve a /18/-at az /5/1/, /5/2/, /6/1/ feltételeket, valamint az α_c helyettesítést $\alpha_c + \beta$ -val N atom esetén, a/4/ szekuláris egyenletrendszer a következő alakot nyeri:

$$\begin{array}{ll}
 /1 - x/ c_1 + 2c_2 & = 0 \\
 c_1 - xc_2 + c_3 + c_7 & = 0 \\
 c_2 - xc_3 + c_4 & = 0 \\
 c_3 - xc_4 + c_5 + c_9 & = 0 \\
 c_4 - xc_5 + c_6 & = 0 \\
 c_5 - xc_6 + c_7 & = 0 \\
 c_2 + c_6 - xc_7 + c_8 & = 0 \\
 2c_7 - xc_8 & = 0 \\
 c_4 - xc_9 + c_{10} & = 0 \\
 c_9 - xc_{10} + c_{11} & = 0 \\
 c_{10} - xc_{11} + c_{12} & = 0 \\
 c_{11} - xc_{12} & = 0
 \end{array}$$

/ 19 /

ahol x /12/-ben megadott érték.

Az egyenletrendszer szekuláris determinánsa:

$$\begin{vmatrix}
 /1-x/ & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -x & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -x & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x
 \end{vmatrix} = D/s/ \quad \begin{matrix} /dibutadiénakridin/ \\ / 20 / \end{matrix}$$

A determináns kifejtésével x értékére a következő kifejezést nyerjük:

$$\begin{aligned}
 & x^{12} - x^{11} - 14x^{10} + 12x^9 + 70x^8 - 50x^7 - 156x^6 + 88x^5 + 153x^4 - \\
 & - 63x^3 - 52x^2 + 14x + 4 = 0 \quad / 21 /
 \end{aligned}$$

II.

Ha a pályafüggvény antiszimmetrikus a Z tengelyre, az LC konstansok azonosságai a következőképpen alakulnak:

$$\begin{aligned}
 c_1 &= -c_1' = 0 & c_7 &= -c_7' \\
 c_2 &= -c_2' & c_8 &= -c_8' = 0 \\
 c_3 &= -c_3' & c_9 &= -c_9' \\
 c_4 &= -c_4' & c_{10} &= -c_{10}' \\
 c_5 &= -c_5' & c_{11} &= -c_{11}' \\
 c_6 &= -c_6' & c_{12} &= -c_{12}'
 \end{aligned} \quad / 22 /$$

Figyelembevéve a LC konstansok azonosságát, azon kívül az /5/1/, /5/2/, /6/1/ feltételeket, valamint azt, hogy α_c helyett $\alpha_c + \beta$ értékeket vezetünk be N atom esetén a /4/ a következő alakot nyeri:

$$\begin{aligned}
 -xc_2 + c_3 + c_7 &= 0 \\
 c_2 - xc_3 + c_4 &= 0 \\
 c_3 - xc_4 + c_5 + c_9 &= 0 \\
 c_4 - xc_5 + c_6 &= 0 \\
 c_5 - xc_6 + c_7 &= 0 \\
 c_2 + c_6 - xc_7 &= 0 \\
 c_4 - xc_9 + c_{10} &= 0 \\
 c_9 - xc_{10} + c_{11} &= 0 \\
 c_{10} - xc_{11} + c_{12} &= 0 \\
 c_{11} - xc_{12} &= 0
 \end{aligned}$$

/ 23 /

ahol x a /12/-ben megadott érték.

Az egyenletrendszer szekuláris determinánsa:

$$\begin{vmatrix}
 -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -x & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x
 \end{vmatrix} = D/a/$$

/dibutadiénakridin/
/ 24 /

A determinánst kifejtve a következő polinomhoz jutunk:

$$x^{10} - 10x^8 + 34x^6 - 48x^4 + 27x^2 - 4 = 0 \quad / 25 /$$

A /21/ és /25/-ös szekuláris egyenletek zérushelyei a 4,4'-dibutadiénakridin π és π^* típusu molekulapályáinak energiaértékeit adják meg β egységben.

A π és π^* molekulapálya energiákat és a szimmetriaállapotokat a 12. táblázat tartalmazza.

12. táblázat

Állapot		Energia	Állapot		Energia
Szimmetria	C ₂	β egységben	Szimmetria	C ₂	β egységben
S _z	A	- 2,39225	A _z	B	0,47359
A _z	B	- 2,15434	S _z	A	0,49389
S _z	A	- 1,83234	S _z	A	0,70600
A _z	B	- 1,65038	A _z	B	1,00000
S _z	A	- 1,41401	A _z	B	1,18776
S _z	A	- 1,26057	S _z	A	1,41426
A _z	B	- 1,18776	A _z	B	1,65038
A _z	B	- 1,00000	S _z	A	1,65128
S _z	A	- 0,65639	S _z	A	1,90612
A _z	B	- 0,47359	A _z	B	2,15434
S _z	A	- 0,19281	S _z	A	2,58931

A táblázat negatív energia értékei a lazító $\overline{\Pi}^*$ molekulapályákra, a pozitív energiaértékei pedig a kötő $\overline{\Pi}$ molekulapályákra vonatkozik.

$A \Pi \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmenetek energiái

/ Abszorpciós spektrum /

A molekula szimmetria sajátosságait figyelembevéve az abszorpciós sávok a következő típusu megengedett elektronátmenetekhez rendelhetők:

a./ Az 1, 3, 6, 7, 9 és 11-es sorozat esetén:

13. táblázat

A sávok sorszám	Á t m e n e t	
	típusa	iránya
1	$B \rightarrow A$	x,y
2	$A \rightarrow A$	z
3	$A \rightarrow A$	z
4	$B \rightarrow A$	x,y
5	$B \rightarrow A$	x,y
6	$A \rightarrow A$	z
7	$B \rightarrow A$	x,y
8	$A \rightarrow A$	z
9	$A \rightarrow A$	z
10	$B \rightarrow A$	x,y
11	$A \rightarrow A$	z

b./ A 2, 4, 5, 8 és 10-es sorozat esetén:

14. táblázat

A sávok sorszám	Á t m e n e t	
	típusa	iránya
1	$B \rightarrow B$	z
2	$A \rightarrow B$	x,y
3	$A \rightarrow B$	x,y
4	$B \rightarrow B$	z
5	$B \rightarrow B$	z
6	$A \rightarrow B$	x,y
7	$B \rightarrow B$	z
8	$A \rightarrow B$	x,y
9	$A \rightarrow B$	x,y
10	$B \rightarrow B$	z
11	$A \rightarrow B$	x,y

Összesen 11 sorozatot képezhetünk, minden sorozatban 11-11 abszorpciós sávval, mivel 11 kötő és 11 lazítópálya van. Az egyes sorozatoknál a következő lazítópályákat veszem alapul:

az első sorozat esetén	:	- 0,19281 β
a második sorozat esetén	:	- 0,47359 β
a harmadik sorozat esetén	:	- 0,65639 β
a negyedik sorozat esetén	:	- 1,00000 β
az ötödik sorozat esetén	:	- 1,18776 β
a hatodik sorozat esetén	:	- 1,26057 β
a hetedik sorozat esetén	:	- 1,41401 β
a nyolcadik sorozat esetén	:	- 1,65038 β
a kilencedik sorozat esetén	:	- 1,83234 β
a tizedik sorozat esetén	:	- 2,15434 β
és a tizenegyedik sorozat esetén:	:	- 2,39225 β

Az egyes sorozatokat és a sorozatokon belüli elektronátmenetek energiáit β egységben a 15. táblázat tartalmazza.

a./ A legkisebb energiájú első abszorpciós sáv a 4,4'-dibutadiénakridinnél $B \rightarrow A$ típusú átmenethez rendelhető, mely x,y irányban megengedett.

b./ A látható fény tartományának legkisebb és legnagyobb frekvenciájú abszorpciós sávjai pedig az $A \rightarrow A$ típusú átmenethez tartoznak, mely z irányban polározva jelenhetik meg.

c./ Az U.V. tartomány:

1./ A közeli U.V. tartomány szélső sávjai $B \rightarrow A$ valamint $A \rightarrow B$ átmenethez rendelhetők, mindkettő x,y irányban polározva.

2./ A rövidebb U.V. zóna: itt a legkisebb elnyelt energiának megfelelő abszorpciós sáv az $A \rightarrow A$ típusú átmenethez rendelhető z irányban. A legnagyobb energiájú sugárzás amit a 4,4'-dibutadiénakridin abszorbeálni képes $A \rightarrow A$ típusú átmenet, amely z irányban megengedett.

d./ A Schumann-ibolya tartományban szóbanforgó molekulánk nem abszorbeál.

A 4,4'-dibutadiénakridin a., b., c., pontokban leírt elektronátmeneteinek energiáit β -ban, cm^{-1} -ben és $\text{\AA}$ -ben a 16. táblázat tartalmazza.

15. táblázat

A 4,4'-dibutadiénakridin $\pi \rightarrow \pi^*$ típusu elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban

A sávok sorszám	Sorozatok										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
1	-0,66640	-0,94718	-1,12998	-1,47359	-1,66135	-1,73416	-1,88760	-2,12397	-2,30593	-2,62793	-2,86584
2	-0,68670	-0,96748	-1,15028	-1,49389	-1,68165	-1,75446	-1,90790	-2,14427	-2,32623	-2,64823	-2,88614
3	-0,89881	-1,17959	-1,36239	-1,70600	-1,89376	-1,96657	-2,12001	-2,35638	-2,53834	-2,86034	-3,09825
4	-1,19281	-1,47359	-1,65639	-2,00000	-2,18776	-2,26057	-2,41401	-2,65038	-2,83234	-3,15434	-3,39225
5	-1,38057	-1,66135	-1,84415	-2,18776	-2,37552	-2,44833	-2,60177	-2,83814	-3,02010	-3,34210	-3,58001
6	-1,60707	-1,88785	-2,07065	-2,41426	-2,60202	-2,67483	-2,82927	-3,06464	-3,24660	-3,56860	-3,80651
7	-1,84319	-2,12397	-2,30677	-2,65038	-2,83814	-2,91095	-3,06439	-3,30076	-3,48272	-3,80472	-4,04263
8	-1,84409	-2,12487	-2,30767	-2,65128	-2,83904	-2,91185	-3,06529	-3,30166	-3,48362	-3,80562	-4,04353
9	-2,09893	-2,37971	-2,56251	-2,90612	-3,09388	-3,16669	-3,32013	-3,55650	-3,73846	-4,06046	-4,29837
10	-2,34715	-2,62793	-2,81073	-3,15434	-3,34210	-3,41491	-3,56835	-3,80472	-3,98668	-4,30868	-4,54659
11	-2,78212	-3,06290	-3,24570	-3,58931	-3,77707	-3,84988	-4,00332	-4,23969	-4,42165	-4,74365	-4,98156
A sorozatokhoz tartozó lazító pályák energiái β -ban	-0,19281	-0,47359	-0,65639	-1,00000	-1,18776	-1,26057	-1,41401	-1,65038	-1,83234	-2,15434	-2,39225

16. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi \rightarrow \pi^*$	A látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-di- butadién akridin	β	-0,66640	-1,60707	-2,78212	-2,81073	-3,58931	-3,73846	-4,98156
	cm^{-1}	5962,64	14379,31	24893,09	25148,90	32115,45	33449,99	44572,66
	α	16771,09	6954,44	4017,18	3976,32	3113,77	2989,54	2243,53

A $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek energiái

/Lumineszcencia spektrum/

A 4,4'-dibutadiénakridin LCAO módszerrel meghatározott, β egységben megadott Π elektronjainak energiaértékeit /12. táblázat/ feloszthatjuk S és T szintrendszerekre a 4,4'-divililakridinnél ismerttetett módon. A két szintrendszert a 17. táblázat tartalmazza.

17. táblázat

Energia β -ban	
S szintrendszer	T szintrendszer
- 2,39225	- 2,15434
- 1,83234	- 1,65038
- 1,41401	- 1,18776
- 1,26057	- 1,00000
- 0,65639	- 0,47359
- 0,19281	0,47359
0,49389	1,00000
0,70600	1,18776
1,41426	1,65038
1,65128	2,15434
1,90612	
2,28931	

A lumineszcencia spektrum értelmezése a 4,4'-divililakridinnél ismerttetett módszerrel analóg módon történik. A lehetséges $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek tehát a következők: $T^* \rightarrow S$, $T^* \rightarrow T$, $S^* \rightarrow S$ és $S^* \rightarrow T$ fajtájúak, amely elektronátmeneteket minden esetben a 4,4'-divililakridinnél leírt megfelelő $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ sugárzás nélküli elektronátmenet előzi meg. A $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmenetek alól csak a rezonancia fluoreszcencia kivétel. A $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmeneteket a /18/a/, /18/b/, /19/a/, és /19/b/ táblázat tartalmazza.

18/a. táblázat

4,4'-dibutadiénakridin $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $S' \rightarrow S$ fajta elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban						
A kötőpályák sorszáma	Sorozatok					
	I	II	III	IV	V	VI
1	-0,68670	-1,15028	-1,75446	-1,90790	-2,32623	-2,88614
2	-0,89881	-1,36239	-1,92665	-2,12001	-2,53834	-3,09825
3	-1,60707	-2,07065	-2,67483	-2,82827	-3,24660	-3,80651
4	-1,84409	-2,30767	-2,91185	-3,06529	-3,48362	-4,04353
5	-2,09893	-2,56251	-3,16669	-3,32013	-3,73846	-4,29837
6	-2,78212	-3,24570	-3,84988	-4,00332	-4,42165	-4,98156
A sorozatokhoz tartozó laz.pályák energ. β -ban	-0,19281	-0,65639	-1,26057	-1,41401	-1,83234	-2,39225

18/b. táblázat

4,4'-dibutadiénakridin $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $S' \rightarrow T$ fajta elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban						
A kötőpályák sorszáma	Sorozatok					
	I	II	III	IV	V	VI
1	-0,66640	-1,12998	-1,73416	-1,88780	-2,30593	-2,86584
2	-1,19281	-1,65639	-2,26057	-2,41421	-2,83234	-3,39225
3	-1,38057	-1,84415	-2,44833	-2,60197	-3,02010	-3,58001
4	-1,84319	-2,30677	-2,91095	-3,06459	-3,48272	-4,04263
5	-2,34715	-2,81073	-3,41491	-3,56855	-3,98668	-4,54659
A sorozatokhoz tartozó lazító pályák energiái β -ban	-0,19281	-0,65639	-1,26057	-1,41421	-1,83234	-2,39225

19/a. táblázat

4,4'-dibutadiénakridin $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu, $T^* \rightarrow S$ fajtájú elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban					
A kötőpályák sorszáma	Sorozatok				
	I	II	III	IV	V
1	-0,96748	-1,49389	-1,68165	-2,14427	-2,64823
2	-1,17959	-1,70600	-1,89376	-2,35638	-2,86034
3	-1,88785	-2,41426	-2,60202	-3,06464	-3,56860
4	-2,12477	-2,65128	-2,83904	-3,30166	-3,80562
5	-2,37971	-2,90612	-3,09388	-3,55650	-4,06046
6	-3,06290	-3,58931	-3,77707	-4,23969	-4,74365
A sorozatokhoz tartozó laz.pályák energiái β -ban	-0,47359	-1,00000	-1,18776	-1,65038	-2,15434

19/b. táblázat

4,4'-dibutadiénakridin $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu, $T^* \rightarrow T$ fajtájú elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban					
A kötőpályák sorsz.	Sorozatok				
	I	II	III	IV	V
1	-0,94718	-1,47359	-1,66135	-2,12397	-2,62793
2	-1,47359	-2,00000	-2,18776	-2,65038	-3,15434
3	-1,66135	-2,18776	-2,37552	-2,83814	-3,34210
4	-2,12397	-2,65038	-2,83814	-3,30076	-3,80472
5	-2,62793	-3,15434	-3,34210	-3,80472	-4,30868
A sorozatokhoz tartozó laz.pályák energiái β -ban	-0,47359	-1,00000	-1,18776	-1,65038	-2,15434

A fent leírt emissziós átmenetek közül a legjellemzőbb elektronátmenetek energiaértékeit a 20/a, 20/b, 21/a és 21/b táblázatok tartalmazzák.

20/a. táblázat

Molekula	Energ. egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $S' \rightarrow S$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-dibu- tadiénak- ridin	β	-0,68670	-1,60707	-2,78212	-2,82827	-3,48362	-3,73846	-4,98156
	cm^{-1}	6144,25	14379,31	24893,09	25305,84	31169,79	33449,99	44572,66
	$\text{\AA}$	16275,38	6954,44	4017,18	3952,84	3208,23	2989,54	2243,53

20/b. táblázat

Molekula	Energ. egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $S' \rightarrow T$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-dibu- tadiénak- ridin	β	-0,66640	-1,65639	-2,60197	-2,81073	-3,58001	-3,98668	-4,54659
	cm^{-1}	5962,64	14820,61	23281,21	25148,90	32032,15	35670,93	40680,77
	$\text{\AA}$	16771,09	6747,36	4295,31	3976,32	3121,86	2803,41	2458,16

21/a. táblázat

Molekula	Energ. egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $T^1 \rightarrow S$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-dibuta- diénakridin	B	-0,96748	-1,68165	-2,65128	-2,83904	-3,58931	-3,77707	-4,74365
	cm ⁻¹	8656,56	15046,60	23722,42	25405,43	32115,45	33795,46	42443,97
	Å	11551,93	6646,01	4215,42	3936,17	3113,77	2958,98	2356,05

21/b. táblázat

Molekula	Energ. egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $T^1 \rightarrow T$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-dibu- tadiénak- ridin	B	-0,94718	-1,66135	-2,65038	-2,83814	-3,34210	-3,80472	-4,30868
	cm ⁻¹	8474,92	14862,17	23714,36	25394,15	29903,55	34042,66	38552,06
	Å	11799,52	6728,49	4216,85	3898,53	3344,08	2937,48	2593,89

A 2o/a, 2o/b, 21/a, 21/b valamint a 16. táblázat adatait összehasonlítva a 4,4'-dibutadiénakridinre a következő megállapításokat tehetjük:

1./ A legkisebb energiájú un. I. átmenet abszorpció és rezonancia fluoreszcencia esetén $16771,09 \text{ \AA}$ értéket vesz fel. Az I. emissziós átmenet $S' \rightarrow T$ fajta átmenetek csoportjába tartozik. Ugyanilyen hullámhosszu sugarak létrejöhetnek a másodikfajta utóvilágítás spektrumában is, csak itt az emittált fény energiájánál nagyobb energiájú gerjesztésre van szükség. Az I. emissziós átmenet $-0,66640 \beta$ energiájú sugárzását $-0,94718 \beta$ energiájú gerjesztés előzi meg. Itt a biradikális állapot létrehozásához $-0,28078 \beta$ energiát kell befektetni.

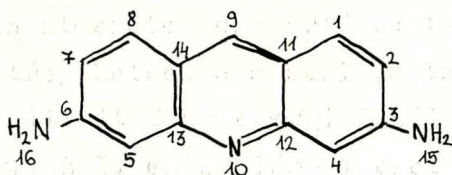
2./ A legnagyobb energiájú sáv az abszorpciós spektrumban $2243,53 \text{ \AA}$ hullámhossznál van. A rezonancia fluoreszcencia spektrumában szintén van ilyen hullámhosszu sugárzás, amit a 2o/a. táblázat is mutat. A másodikfajta utóvilágítás legnagyobb energiájú sugara $T' \rightarrow S$ fajtájú átmenethez tartozik, értéke $2356,05 \text{ \AA}$ azaz $-4,74365 \beta$. Ezt az emissziós átmenetet $-4,98156 \beta$ energiájú gerjesztés előzi meg. A biradikális állapot létrehozásához ez esetben $-0,23791 \beta$ energia használódik fel.

4,4'- DIAMINÓAKRIDIN

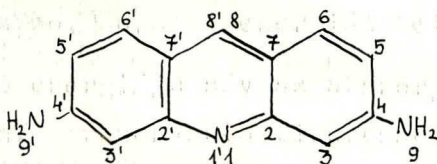
Tapasztalati képlete: $C_{13}H_{11}N_3$

Tárgyalásmódja a 4,4'-divinilakridin tárgyalásmódjával analóg.

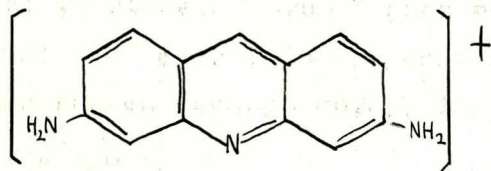
Szerkezeti képletének a szerveskémiában használt jelölése és számozása:



Az általam alkalmazott számozás:



IZMAILSZKIJ által javasolt jelölés:



A molekula elektronszerkezete:

Az akridinvázban és a szubsztitúciós csoportokban /aminócsoportokban/ a C és N atomok sp^2 trigonális hibridállapotban vannak. Az sp^2 hibridpályák alakítják ki a C - C, C - N, C - H és N - H σ típusú kötések. Az akridinváz atomjain fennmaradó egy-egy p elektron /összesen 14/ alakítja ki a molekulaváz delokalizált π elektronfelhőjét. Ezen π elektronfelhővel lép konjugációs kölcsönhatásba, az akridinvázhoz kapcsolódó aminócsoportok $-NH_2$ / N atomjain levő, az sp^2 hibridpályák síkjára merőleges síkban levő antiparalell spinű elektrópár. Így a molekula π elektronfelhője - mely a teljes atomcsoport erőterében tartózkodik - 18 elektrontól tevődik össze.

A kötésekről elmondottakból következik, hogy a 4,4' - diaminóakridin is síkmolekula.

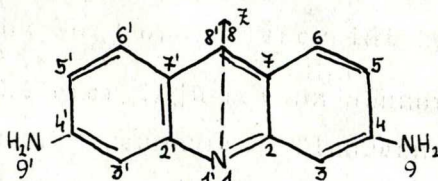
Az abszorpció és lumineszcencia spektrum meghatározása céljából ismerni kell rendszerünk π elektronfelhőjének lehetséges energiaállapotait.

A molekula Π típusu pályáinak lehetséges energiaértékei

A meghatározás módja: LCAO módszer

Molekulánk a C_2 szimmetriaosztályba tartozik.

Helyezzük el a molekulánkat a derékszögű koordináta-rendszerben úgy, hogy fő szimmetriaeleme /digir/ egybeessen koordináta-rendszerünk Z tengelyével, a molekula síkja pedig legyen YZ sík. A molekula atomjainak számozása a következő:



A 4,4'-diaminóakridinre vonatkozó szekuláris egyenlet a 4.

Itt $n = 16$

$k = 1, 2, \dots, 16$

A molekula szekuláris problémája 16 dimenziós, tehát az E_i energiák értékei 16-od fokú egyenlet gyökei. Ha figyelembe vesszük, hogy molekulánk C_2 szimmetriaosztályba tartozik, problémánk egy kilenced és egy heted fokú polinom zérushelyeinek megállapítására korlátozódik.

I.

A Z tengelyre szimmetrikus pályafüggvény esetén a LC konstansok között a következő azonosságok állnak fenn:

$$\begin{array}{ll} c_1 = c_1' & c_6 = c_6' \\ c_2 = c_2' & c_7 = c_7' \\ c_3 = c_3' & c_8 = c_8' \\ c_4 = c_4' & c_9 = c_9' \\ c_5 = c_5' & \end{array}$$

/ 26 /

Figyelembevéve a 26, 5/1, 5/2, 6/1 feltételeket, valamint az α_c helyettesítést $\alpha_c + \beta$ -val N atom esetén, a/4/a következő alakot nyeri:

Részletezve:

$$/1 - x/ c_1 + 2c_2 = 0$$

$$c_1 - xc_2 + c_3 + c_7 = 0$$

$$c_2 - xc_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 - xc_4 + c_5 + c_9 = 0$$

$$c_4 - xc_5 + c_6 = 0$$

$$c_5 - xc_6 + c_7 = 0$$

$$c_2 + c_6 - xc_7 + c_8 = 0$$

$$2c_7 - xc_8 = 0$$

$$c_4 + /1 - x/ c_9 = 0$$

/ 27 /

Ahol $-x$ a /12/-ben megadott érték.

Az egyenletrendszer szekuláris determinánsa a következő:

$$\begin{vmatrix} /1 - x/ & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & /1 - x/ \end{vmatrix} = D^{/s/} \text{ /diaminóakridin/}$$

/ 28 /

A /28/-as determináns kifejtésével a következő polinomhoz jutunk:

$$-x^9 + 2x^8 + 10x^7 - 19x^6 + 29x^5 + 52x^4 + 26x^3 - 45x^2 + 6 = 0 \quad / 29 /$$

II.

Ha a pályafüggvények antiszimmetrikusak a Z tengelyre, az LC konstansok azonosságai a következőképpen alakulnak:

$$c_1 = -c_1' = 0$$

$$c_2 = -c_2'$$

$$c_3 = -c_3'$$

$$c_4 = -c_4'$$

$$c_5 = -c_5'$$

$$c_6 = c_6'$$

$$c_7 = -c_7'$$

$$c_8 = -c_8' = 0$$

$$c_9 = -c_9'$$

/ 30 /

Figyelembevéve az α_c helyettesítést $\alpha_c + \beta$ -val N atom esetén, valamint a /30/, /5/1/, /5/2/, /6/1/ feltételeket a /4/ a következő alakot nyeri:

$$-xc_2 + c_3 + c_7 = 0$$

$$c_2 - xc_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 - xc_4 + c_5 + c_9 = 0$$

$$c_4 - xc_5 + c_6 = 0$$

$$c_5 - xc_6 + c_7 = 0$$

$$c_2 + c_6 - xc_7 = 0$$

$$c_4 + /1-x/ c_9 = 0$$

/ 31 /

az x a /12/-ben megadott érték.

A /31/-es egyenletrendszer szekuláris determinánsa:

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1-x \end{vmatrix}$$

$$= D/a/$$

/diaminóakridin/

/ 32 /

A /32/-öt kifejtve a következő egyenlethez jutunk:

$$-x^7 + x^6 + 7x^5 - 6x^4 - 13x^3 + 9x^2 + 7x - 4 = 0 \quad / 33 /$$

A /29/-es és /33/-as szekuláris egyenletek zérushelyei a 4,4'-diaminóakridin Π és Π^* molekulapályáinak energiaértékei adják meg β egységben.

A π és π^* molekulapálya energiákat és a szimmetriaállapotokat a 22. táblázat tartalmazza.

22. táblázat

Állapot		Energia	Állapot		Energia
Szimmetria	C_2	β egységben	Szimmetria	C_2	β egységben
S_z	A	- 2,37051	A_z	B	0,50428
A_z	B	- 2,06407	S_z	A	0,51236
S_z	A	- 1,55787	S_z	A	0,83474
S_z	A	- 1,26060	A_z	B	1,00000
A_z	B	-1,15538	A_z	B	1,50466
A_z	B	- 1,00000	S_z	A	1,64118
S_z	A	- 0,35854	S_z	A	1,95456
			A_z	B	2,21050
			S_z	A	2,59786

A negatív energiaértékek a lazító π^* pályákra, a pozitív energiaértékek pedig a kötő π típusu molekulapályákra vonatkoznak.

A $\Pi \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmenetek energiái

/Abszorpciós spektrum/

A molekula szimmetria sajátosságait figyelembevéve a megengedett elektronátmenetek a következő típusuak:

a./ Az 1, 4, 5 és 7-es sorozat esetén:

23. táblázat

A sávok sorszám	Á t m e n e t	
	típusa	iránya
1	B $\rightarrow$ A	x,y
2	A $\rightarrow$ A	z
3	A $\rightarrow$ A	z
4	B $\rightarrow$ A	x,y
5	B $\rightarrow$ A	x,y
6	A $\rightarrow$ A	z
7	A $\rightarrow$ A	z
8	B $\rightarrow$ A	x,y
9	A $\rightarrow$ A	z

b./ A 2, 3, és 6-os sorozat esetén:

24. táblázat

A sávok sorszám	Á t m e n e t	
	típusa	iránya
1	B $\rightarrow$ B	z
2	A $\rightarrow$ B	x,y
3	A $\rightarrow$ B	x,y
4	B $\rightarrow$ B	z
5	B $\rightarrow$ B	z
6	A $\rightarrow$ B	x,y
7	A $\rightarrow$ B	x,y
8	B $\rightarrow$ B	z
9	A $\rightarrow$ B	x,y

Összesen 7 sorozatot képezhetünk, minden sorozatban 9-9 lehetséges elektronátmenettel /abszorpciós sávval/ mivel 7 lazító és 9 kötőpálya van. Az egyes sorozatoknál a következő lazítópályákat vettem figyelembe:

az első sorozat	:	- 0,35854 β
A második sorozat	:	- 1,00000 β
a harmadik sorozat	:	- 1,15538 β
a negyedik sorozat	:	- 1,26060 β
az ötödik sorozat	:	- 1,55787 β
a hatodik sorozat	:	- 2,06407 β
a hetedik sorozat	:	- 2,37051 β

Az egyes sorozatokon belüli elektronátmenetek energiáit a 25. táblázat tartalmazza.

a./ A 4,4'-diaminóakridin legkisebb energiájú, első abszorpciós sávja B $\rightarrow$ A típusu átmenethez rendelhető, amely XY irányban megengedett.

b./ A látható fény tartományának legkisebb és legnagyobb energiájú abszorpciós sávjai B $\rightarrow$ B illetve B $\rightarrow$ A átmenethez tartoznak, melyek, közül az előbbi Z, az utóbbi XY irányban polározva jelenik meg.

c./ Az U.V. tartomány

1./ A közeli U.V. tartomány szélső sávjai A $\rightarrow$ B átmenethez rendelhetők XY irányban polározva.

2./ A rövidebb U.V. zóna: itt a legkisebb elnyelt energiának megfelelő abszorpciós sáv B $\rightarrow$ A átmenethez rendelhető XY irányban polározva. A legnagyobb energiájú sugárzás amit a 4,4'-diaminóakridin abszorbeálni képes A $\rightarrow$ A típusu átmenet, amely Z irányban megengedett.

d./ A Schumann-ibolya tartományban szóbanforgó molekulánk nem abszorbeál, mivel a Schumann-ibolya tartományba tartozó sugarak -5,58812 β energiánál nagyobb energiájúak.

A 4,4'-diaminóakridin a., b. és c.-pontban leírt elektronátmeneteinek energiáit β , cm^{-1} és Å-ben a 26. táblázat tartalmazza.

25. táblázat

A 4,4'-diaminóakridin $\pi \rightarrow \pi^*$ típusu elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban							
	Sorozatok						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	- 0,86282	- 1,50428	- 1,65966	- 1,76488	- 2,06215	- 2,56835	- 2,87479
2	- 0,87090	- 1,51236	- 1,66774	- 1,77296	- 2,07023	- 2,57643	- 2,88287
3	- 1,19328	- 1,83474	- 1,99012	- 2,09534	- 2,39261	- 2,89881	- 3,20525
4	- 1,35854	- 2,00000	- 2,15538	- 2,26060	- 2,55787	- 3,06407	- 3,37051
5	- 1,86320	- 2,50466	- 2,66004	- 2,76526	- 3,06253	- 3,56873	- 3,87517
6	- 1,99972	- 2,64118	- 2,79656	- 2,90178	- 3,19905	- 3,70525	- 4,01169
7	- 2,31310	- 2,95456	- 3,10994	- 3,21516	- 3,51243	- 4,01863	- 4,32507
8	- 2,56904	- 3,21050	- 3,36588	- 3,47010	- 3,76837	- 4,27457	- 4,58101
9	- 2,95640	- 3,59786	- 3,75324	- 3,85846	- 4,15573	- 4,66193	- 4,96837
A sorozatokhoz tartozó lazító pályák energ. β -ban	- 0,35854	- 1,00000	- 1,15538	- 1,26060	- 1,55787	- 2,06407	- 2,37051

26. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi \rightarrow \pi^*$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-di- aminóak- ridin	β	-0,86282	-1,65966	-2,76526	-2,79656	-3,70525	-3,76837	-4,96837
	cm^{-1}	7719,91	14849,86	24742,26	25022,31	33152,85	33717,62	44454,66
	λ	12953,49	6734,07	4041,67	3996,43	3016,33	2965,81	2249,48

A $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu elektronátmenetek energiái

/ Lumineszcencia spektrum /

A 4,4'-diaminóakridin LCAO módszerrel meghatározott, β egységben megadott π elektron energia értékeit /22. táblázat/ felosztjuk S és T szintrendszerekre az ismert módon.

A két szintrendszert a 27. táblázat tartalmazza.

27. táblázat

Energia β -ban	
S szintrendszer	T szintrendszer
- 2,37051	- 2,06407
- 1,55787	- 1,15538
- 1,26060	- 1,00000
- 0,35854	0,50428
0,51236	1,00000
0,83474	1,50466
1,64118	2,21050
1,95456	
2,59786	

A lumineszcencia spektrum értelmezése a 4,4'-divinilakridinnél ismertetett módszerrel analóg módon történik. A lehetséges $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu elektronátmenetek a következők: $T' \rightarrow S$, $T' \rightarrow T$, $S' \rightarrow S$ és $S' \rightarrow T$ fajtájúak, mely elektronátmeneteket minden esetben a 4,4'-divinilakridinnél leírt megfelelő $\pi^* \rightarrow \pi^*$ sugárzás nélküli elektronátmenet előz meg. A $\pi^* \rightarrow \pi^*$ típusu elektronátmenetek alól csak a rezonancia fluoreszcencia kivétel. A $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu elektronátmenetek energiáit a /28/a/, /28/b/, /29/a/, /29/b/ táblázatok tartalmazzák.

28/a. táblázat

A 4,4'-diaminóakridin $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $S' \rightarrow S$ fajta elektronátmenetek energiaértékei β -ban				
Kötőpályák sorsz.	Sorozatok			
	I	II	III	IV
1	- 0,87090	- 1,77296	- 2,07023	- 2,88287
2	- 1,19328	- 2,09534	- 2,39261	- 3,20525
3	- 1,99972	- 2,90178	- 3,19905	- 4,01169
4	- 2,31310	- 3,21516	- 3,51243	- 4,32507
5	- 2,95640	- 3,85846	- 4,15573	- 4,96837
A sorozatokhoz tartozó lazítópályák energiái β -ban	- 0,35854	- 1,26060	- 1,55787	- 2,37051

28/b. táblázat

A 4,4'-diaminóakridin $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $S' \rightarrow T$ fajta elektronátmenetek energiaértékei β -ban				
Kötőpályák sorszáma	Sorozatok			
	I	II	III	IV
1	- 0,86282	- 1,76488	- 2,06215	- 2,87479
2	- 1,35854	- 2,26060	- 2,55787	- 3,37051
3	- 1,86320	- 2,76526	- 3,06253	- 3,87517
4	- 2,56904	- 3,47110	- 3,76837	- 4,58101
A sorozatokhoz tartozó lazítópályák energiái β -ban	- 0,35854	- 1,26060	- 1,55787	- 2,37051

29/a. táblázat

A 4,4'-diaminóakridin $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $T' \rightarrow S$ fajtájú elektron-átmeneteinek energiaértékei β -ban			
A kötőpályák sorsz.	Sorozatok		
	I	II	III
1	- 1,51236	- 1,66774	- 2,57643
2	- 1,83474	- 1,99012	- 2,89881
3	- 2,64118	- 2,79656	- 3,70525
4	- 2,95456	- 3,10994	- 4,01863
5	- 3,59786	- 3,75324	- 4,66193
A sorozatokhoz tartozó lazító pályák energiái β -ban	- 1,00000	- 1,15538	- 2,06407

29/b. táblázat

A 4,4'-diaminóakridin $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $T' \rightarrow T$ fajtájú elektron-átmeneteinek energiaértékei β -ban			
Kötőpályák sorszáma	Sorozatok		
	I	II	III
1	- 1,50428	- 1,65966	- 2,56835
2	- 2,00000	- 2,15538	- 3,06407
3	- 2,50466	- 2,66004	- 3,56873
4	- 3,21050	- 3,36588	- 4,27457
A sorozatokhoz tartozó lazító pályák energiái β -ban	- 1,00000	- 1,15538	- 2,06407

A fent leírt emissziós átmenetek közül a legjellemzőbbeket a /30/a/, /30/b/, /31/a/, /31/b/ táblázatok tartalmazzák.

3o/a. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $S' \rightarrow S$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeleli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-dia- minóakri. din	β	-0,87090	-1,77296	-2,39261	-2,88287	-3,51243	-3,85846	-4,96837
	cm^{-1}	7792,21	15863,62	21407,96	25794,36	31427,58	34523,50	44454,66
	$\text{\AA}$	12833,33	6303,71	4671,16	3876,82	3181,85	2896,28	2249,48

3o/b. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $S' \rightarrow T$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeleli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-dia- minóakri- din	β	-0,86282	-1,76488	-2,76526	-2,87479	-3,47110	-3,76837	-4,58101
	cm^{-1}	7719,91	15791,32	24742,28	25732,28	31057,78	33717,62	40988,74
	$\text{\AA}$	12953,49	6332,59	4041,67	3886,55	3219,80	2965,81	2439,69

31/a. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $T' \rightarrow S$	Látható fénytartomány		U. V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-dia- minóakri- din	β	-1,51236	-1,66774	-2,64118	-2,79656	-3,70525	-3,75324	-4,66193
	cm^{-1}	13531,89	14922,16	23632,05	25022,31	33152,85	33582,24	41712,95
	$\text{\AA}$	7389,95	6701,45	4231,54	3996,43	3016,33	2977,77	2397,33

31/b. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $T' \rightarrow T$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
4,4'-dia- minóakri- din	β	-1,50428	-1,65966	-2,66004	-3,06407	-3,56873	-	-4,27457
	cm^{-1}	13459,60	14849,86	23800,80	27415,87	32031,35	-	38246,81
	$\text{\AA}$	7429,66	6734,07	4201,54	3647,75	3125,06	-	2614,59

A 30/a, 30/b, 31/a, 31/b valamint a 26. táblázat adatait összehasonlítva a 4,4'-diaminóakridinre a következő megállapításokat tehetjük:

1./ A legkisebb energiájú un. I. átmenet abszorpció és rezonancia fluoreszcencia esetén $12953,49 \text{ \AA}$ értéket vesz fel. Az I. emissziós átmenet $S' \rightarrow T$ fajta átmenetek csoportjába tartozik. Ugyanilyen hullámhosszu sugarak létrejöhetnek a másodikfajta utóvilágítás spektrumában is, csak itt az emittált fény energiájánál nagyobb energiájú gerjesztésre van szükség. Az I. emissziós átmenet $-0,86282 \beta$ energiájú sugárzását $-1,50428 \beta$ energiájú gerjesztés előzi meg. Itt a biradikális állapot létrehozásához $-0,64146 \beta$ energiát kell befektetni.

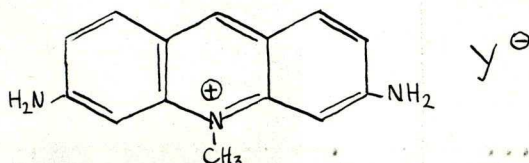
2./ A legnagyobb energiájú sáv az abszorpció spektrumba $2249,48 \text{ \AA}$ hullámhossznál van. A rezonancia fluoreszcencia spektrumában szintén van ilyen hullámhosszu sugárzás, amit a 30/a táblázat is mutat. A másodikfajta utóvilágítás legnagyobb energiájú sugara $T' \rightarrow S$ fajta átmenethez tartozik, értéke $2397,33 \text{ \AA}$ azaz $-4,66193 \beta$. Ezen emissziós átmenetet $-4,96837 \beta$ energiájú gerjesztés előzi meg. A biradikális állapot létrehozásához ez esetben $-0,30644 \beta$ energia használódik fel.

N - METIL - 4,4'- DIAMINÓAKRIDINIUM ION

Tapasztalati képlete: $C_{14}H_{14}N_3^+$

Az N-metil-diaminóakridinium sók az akridin alkil-halogénezésével állíthatók elő.

Az N-metil-4,4'-diaminóakridinium szerkezeti képletének a szerveskémiában használt jelölése:



ahol az $Y^{\ominus}$ valamilyen aniont jelenthet, pl. /J, Cl ... stb./

Az N-alkil akridinium sók a Schiff-bázisokból alkilhaloid hatására képződött terciér immóniumsókhoz inkább hasonlóak, mint a kvaterner ammóniumsókhoz [2]. Így feltételezhető, hogy az alkilhalogénezés az akridinváz egységes Π elektronrendszerét nem érinti, tehát az akridinium sók esetében az aromás jellegben lényeges változás nincs, az előzőekben tárgyalt molekulák, aromás sajátosságaihoz viszonyítva.

A molekula elektronszerkezete:

Az egész molekulában - a metilcsoport $-CH_3$ kivételével - a C és N atomok sp^2 trigonális hibridállapotban vannak. Az sp^2 pályák alakítják ki a C - C , C - N , C - H és N - H σ típusú kötések. Az akridinváz mindegyik atomján ezenfelül jelenlevő egy-egy p elektron alkotja a molekulaváz egységes Π elektronfelhőjét /összesen 14 p elektron/, amivel konjugációs kölcsönhatásba lépnek, az aminócsoportok $-NH_2$ magányos elektronpárjai. Az egész molekula teljes Π elektronrendszerét tehát $14 + 4 = 18$ elektron alkotja.

A középső gyűrűben lévő N atom elektroneeloszlása bizonyos mértékben módosul az alkilhalogénezés hatására az előzőekben tárgyalt molekulák hasonló atomjainak elektroneeloszlásához képest. A gyűrűben lévő N atom két sp^2 pályával C - N σ kötésekét létesít, míg a harmadik sp^2 pályával a metilcsoport C atomjához kapcsolódik σ kötéssel.

A metilcsoport C atomja sp^3 hibridállapotban van, tehát a C egy s és három p pályából négy sp^3 hibridpálya alakul ki.

Mind a négy pálya azonos tulajdonságu és tetraéderes orientációju.

A C három sp^3 pályája segítségével C - H σ kötést alakít ki a negyedik sp^3 hibridpályája a gyűrű N atomjának sp^2 pályájával létesít σ típusu kötést.

Az elektronszerkezetről elmondottakból következik, hogy az akridinváz és a 4,4' helyzetben hozzákapszolódó aminócsoportok egy síkban helyezkednek el. A gyűrű N atomjához kapcsolódó metilcsoport már három dimenzióban helyezkedik el, az sp^3 hibridállapot miatt. Így az egész molekula már nem tekinthető síkmolekulának, mert a metilcsoport kivülesik a gyűrűrendszer síkján.

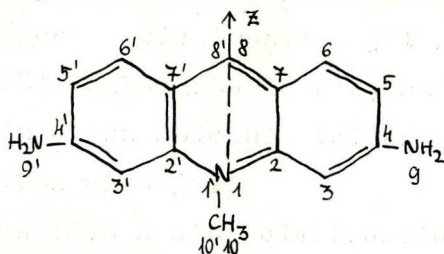
Az abszorpció és lumineszcencia spektrum meghatározása szükségessé teszi, hogy rendszerünk Π elektronfelhőjének energiaviszonyait ismerjük.

A molekula Π típusu pályáinak lehetséges energiaértékei

A meghatározás módja LCAO módszer.

Elvileg nincs akadálya, hogy a metilcsoport tetraéderes orientációját úgy vegyük fel, hogy molekulánkat a C_2 szimmetriaosztályba tudjuk sorolni.

Helyezzük el molekulánkat derékszögű koordinátarendszerbe úgy, hogy fő szimmetriaeleme a Z tengellyel essen egybe, az akridinváz síkja pedig az YZ síkban feküdjön. A molekula atomjainak számozása legyen a következő:



Az N-metil-4,4'-diaminóakridiniumra vonatkozó szekuláris egyenlet a /4/

Itt $n = 17$

$k = 1, 2, 3, \dots, 17$

A molekula szekuláris problémája 17 dimenziós, tehát egy 17-ed foku algebrai kifejezés zérushelyeit kell meghatározni.

Mivel molekulánk a C_2 szimmetriaosztályba tartozik, problémánk egy 10-ed és egy 7-ed foku polinom zérushelyeinek megállapítására egyszerűsödik.

I. A Z tengelyre szimmetrikus pályafüggvény esetén az LC konstansok között a következő azonosságok állnak fenn:

$$\begin{array}{ll} c_1 = c_1' & c_6 = c_6' \\ c_2 = c_2' & c_7 = c_7' \\ c_3 = c_3' & c_8 = c_8' \\ c_4 = c_4' & c_9 = c_9' \\ c_5 = c_5' & c_{10} = c_{10}' \end{array} \quad / 34 /$$

Figyelembe véve a /34/ az /5/1/, /5/2/, /6/1/ feltételeket valamint az $\alpha_c \rightarrow \alpha_c + \beta$ helyettesítést N atom esetén a /4/ a következő alakot nyeri:

$$\begin{array}{ll} /1-x/ c_1 + 2c_2 + c_{10} & = 0 \\ c_1 - xc_2 + c_3 + c_7 & = 0 \\ c_2 - xc_3 + c_4 & = 0 \\ c_3 - xc_4 + c_5 + c_9 & = 0 \\ c_4 - xc_5 + c_6 & = 0 \\ c_5 - xc_6 + c_7 & = 0 \\ c_2 + c_6 - xc_7 + c_8 & = 0 \\ 2c_7 - xc_8 & = 0 \\ c_4 + /1-x/ c_9 & = 0 \\ c_1 - xc_{10} & = 0 \end{array} \quad / 35 /$$

ahol x a /12/-ben megadott érték.

A /35/-ös egyenletrendszer szekuláris determinánsa:

$$\begin{vmatrix}
 /1-x/ & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -x & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & /1-x/ & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -x
 \end{vmatrix} = D/s/$$

/N-metil-4,4'-diaminóakri-
dinium/
/ 36 /

A /36/-os determinánst kifejtve a következő polinomhoz jutunk:

$$x^{10} - 2x^9 - 11x^8 + 20x^7 + 38x^6 - 60x^5 - 49x^4 + 62x^3 + 17x^2 - 16x - 2 = 0$$

/ 37 /

II.

Ha a pályafüggvények antiszimmetrikusak a Z tengelyre az LC konstansok azonosságai a következőképpen alakulnak:

$$c_1 = -c_1' = 0$$

$$c_6 = -c_6'$$

$$c_2 = -c_2'$$

$$c_7 = -c_7'$$

$$c_3 = -c_3'$$

$$c_8 = -c_8'$$

/ 38 /

$$c_4 = -c_4'$$

$$c_9 = -c_9'$$

$$c_5 = -c_5'$$

$$c_{10} = -c_{10}' = 0$$

Ha figyelembe veszem a /38/, /5/1/, /5/2/ és /6/1/ feltételeket, valamint N atom esetén az $\alpha_c \rightarrow \alpha_c + \beta$ helyettesítést a /4/ a következő alakot nyeri:

$$\begin{aligned}
 -xc_2 + c_3 + c_7 &= 0 \\
 c_2 - xc_3 + c_4 &= 0 \\
 c_3 - xc_4 + c_5 + c_9 &= 0 \\
 c_4 - xc_5 + c_6 &= 0 \\
 c_5 - xc_6 + c_7 &= 0 \\
 c_2 + c_6 - xc_7 &= 0 \\
 c_4 + /1-x/ c_9 &= 0
 \end{aligned}$$

/ 39 /

ahol x a /12/-ben megadott érték.

A /39/ egyenletrendszer szekuláris determinánsa:

$$\begin{vmatrix}
 -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & /1-x/
 \end{vmatrix}$$

= D/a/

/N-metil-4,4'-diaminóakridinium/

/ 40 /

A /40/-et kifejtve a következő egyenletet kapjuk:

$$-x^7 + x^6 + 7x^5 - 6x^4 - 13x^3 + 9x^2 + 7x - 4 = 0$$

/ 41 /

A /37/ és /41/ szekuláris egyenletrendszerek zérushelyei az N-metil-4,4'-diaminóakridinium Π molekulapályáinak energiáit adják meg β egységben.

A Π molekulapálya energiákat és szimmetria állapotokat a 32. táblázat foglalja magába.

A táblázatban előforduló negatív energiaértékek a lazító Π^* pályákra, a pozitív energiaértékek pedig a kötő Π típusu molekulapályákra vonatkoznak.

32. táblázat

Állapot		Energia	Állapot		Energia
Szimmetria	C ₂	β egységben	Szimmetria	C ₂	β egységben
S _z	A	- 2,39004	A _z	B	0,50428
A _z	B	- 2,06407	S _z	A	0,78670
S _z	A	- 1,54610	S _z	A	0,85039
S _z	A	- 1,36537	A _z	B	1,00000
A _z	B	- 1,15538	A _z	B	1,50466
A _z	B	- 1,00000	S _z	A	1,73517
S _z	A	- 0,58755	S _z	A	2,02508
S _z	A	- 0,11714	A _z	B	2,21050
			S _z	A	2,70027

A $\Pi \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmenetek energiái

/Abszorpciós spektrum/

A molekula szimmetria sajátosságait figyelembevéve a megengedett elektronátmenetek a következő típusúak:

a./ Az 1, 2, 5, 6, és 8-as sorozat esetén:

33. táblázat

A sávok sorsz.	Á t m e n e t	
	tipusa	iránya
1	B $\rightarrow$ A	x,y
2	A $\rightarrow$ A	z
3	A $\rightarrow$ A	z
4	B $\rightarrow$ A	x,y
5	B $\rightarrow$ A	x,y
6	A $\rightarrow$ A	z
7	A $\rightarrow$ A	z
8	B $\rightarrow$ A	x,y
9	A $\rightarrow$ A	z

b./ A 3, 4 és 7-es sorozat esetén:

34. táblázat

A sávok sorsz.	Á t m e n e t	
	tipusa	iránya
1	B $\rightarrow$ B	z
2	A $\rightarrow$ B	x,y
3	A $\rightarrow$ B	x,y
4	B $\rightarrow$ B	z
5	B $\rightarrow$ B	z
6	A $\rightarrow$ B	x,y
7	A $\rightarrow$ B	x,y
8	B $\rightarrow$ B	z
9	A $\rightarrow$ B	x,y

Összesen 8 sorozatot képezhetünk, minden sorozatban 9-9 lehetséges elektronátmenettel /abszorpciós sávval/ mivel 8 lazító és 9 kötőpálya van.

Az egyes sorozatoknál figyelembe vett lazító pályák:

az első sorozat esetén	:	-0,11714 β
a második sorozat esetén	:	-0,58755 β
a harmadik sorozat esetén	:	-1,00000 β
a negyedik sorozat esetén	:	-1,15538 β
az ötödik sorozat esetén	:	-1,36537 β
a hatodik sorozat esetén	:	-1,54610 β
a hetedik sorozat esetén	:	-2,06407 β
a nyolcadik sorozat esetén	:	-2,39004 β

Az egyes sorozatokon belüli elektronátmenetek energiáit a 35. táblázat tartalmazza.

1 a./ Az N-metil-4,4'-diaminóakridinium legkisebb energiájú első abszorpciós sávja $B \rightarrow A$ típusu átmenethez rendelhető x,y irányban polározva.

b./ A látható fény tartományának legkisebb és legnagyobb energiájú abszorpciós sávjai $B \rightarrow A$ illetve $A \rightarrow B$ átmenethez tartoznak, melyek x,y irányban megengedettek.

c./ Az U.V. tartomány:

1. A közeli U.V. tartomány szélső sávjai $B \rightarrow A$ ill. $A \rightarrow B$ típusu átmenethez rendeltek x,y irányban polározva.

2. A rövidebb U.V. zóna: itt a legkisebb elnyelt energiának megfelelő abszorpciós sáv $B \rightarrow A$ átmenethez rendelhető x,y irányban polározva. A legnagyobb energiájú sugárzás amit az N-metil-4,4'-diaminóakridinium abszorbeálni képes $A \rightarrow A$ típusu átmenethez rendelt, amely z irányban megengedett.

d./ A Schumann-ibolya tartományban szóbanforgó molekulánk nem abszorbeál.

Az N-metil-4,4'-diaminóakridinium a., b. és c. pontban leírt elektronátmeneteinek energiáit β , cm^{-1} és $\text{\AA}$ -ben a 36. táblázat tartalmazza.

35. táblázat

N-metil-4,4'-diaminóakridinium $\Pi \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban								
A sávok sorszám	Sorozatok							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	-0,62142	-1,09183	-1,50428	-1,65966	-1,86965	-2,05038	-2,56835	-2,89432
2	-0,90384	-1,37425	-1,78670	-1,94208	-2,15207	-2,33280	-2,85077	-3,17674
3	-0,96753	-1,43794	-1,85039	-2,00577	-2,21576	-2,39649	-2,91446	-3,24043
4	-1,11714	-1,58755	-2,00000	-2,15538	-2,36537	-2,54610	-3,06407	-3,39004
5	-1,62180	-2,09221	-2,50466	-2,66004	-2,87003	-3,05076	-3,56873	-3,89470
6	-1,85231	-2,32272	-2,73517	-2,89055	-3,10054	-3,28127	-3,79924	-4,12521
7	-2,14222	-2,61263	-3,02508	-3,18046	-3,39045	-3,57118	-4,08915	-4,41512
8	-2,32764	-2,79805	-3,21050	-3,36588	-3,57587	-3,75660	-4,27457	-4,60054
9	-2,81741	-3,28782	-3,70027	-3,85565	-4,06564	-4,24637	-4,76434	-5,09031
A sorozatokhoz tartozó laz. pályák energiái β -ban	-0,11714	-0,58755	-1,00000	-1,15538	-1,36537	-1,54610	-2,06407	-2,39004

36. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi \rightarrow \pi^*$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
N-metil- 4,4'-dia- minóakri- dinium	β	-0,62142	-1,58755	-2,73517	-2,79805	-3,70027	-3,75660	-5,09031
	cm^{-1}	5560,18	14204,64	24473,03	25035,64	31108,29	33612,30	45545,72
	$\text{\AA}$	17985,03	7039,95	4086,13	3994,31	3020,39	2975,10	2195,60

A $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek energiái

/Lumineszcencia spektrum/

Az N-metil-4,4'-diaminóakridinium LCAO módszerrel meghatározott, β egységben megadott Π elektronenergia értékeit /32. táblázat/ feloszthatjuk S és T szintrendszerekre a 4,4'-divinilakridinnél alkalmazott elv szerint. A két szintrendszert a 37. táblázat tartalmazza.

37. táblázat

Energia β -ban	
S szintrendszer	T szintrendszer
- 2,39004	- 2,06407
- 1,54610	- 1,15538
- 1,36537	- 1,00000
- 0,58755	0,50428
- 0,11714	1,00000
0,78670	1,50466
0,85039	2,21050
1,73517	
2,02508	
2,70027	

A lumineszcencia spektrum értelmezése a 4,4'-divinilakridinnél ismerttetett módszerrel analóg módon történik.

A lehetséges $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenetek tehát a következők: $T^* \rightarrow S$, $T^* \rightarrow T$, $S^* \rightarrow S$, $S^* \rightarrow T$ fajtájuk, amely elektronátmeneteket minden esetben a 4,4'-divinilakridinnél leírt megfelelő $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ sugárzás nélküli elektronátmenet előz meg. A $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ típusu elektronátmenet alól csak a rezonancia fluoreszcencia kivétel.

A $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmeneteket a 38/a, 38/b, 39/a és 39/b. táblázatok tartalmazzák.

38/a. táblázat

Az N-metil-4,4'-diaminóakridinium $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $S' \rightarrow S$ fajta elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban					
A kötőpályák sorszáma	Sorozatok				
	I	II	III	IV	V
1	-0,90384	-1,37425	-2,15207	-2,33280	-3,17674
2	-0,96753	-1,43794	-2,21576	-2,49649	-3,24043
3	-1,85231	-2,32272	-3,10054	-3,28127	-4,12521
4	-2,14222	-2,61263	-3,39045	-3,57118	-4,41512
5	-2,81741	-3,28782	-4,06564	-4,24637	-5,09031
A sorozatokhoz tartozó lazítópályák energiái β -ban	-0,11714	-0,58755	-1,36537	-1,54610	-2,39004

38/b. táblázat

Az N-metil-4,4'-diaminóakridinium $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $S' \rightarrow T$ fajta elektronátmeneteinek energiaértékei β -ban					
A kötőpályák sorszáma	Sorozatok				
	I	II	III	IV	V
1	-0,62142	-1,09183	-1,86965	-2,05038	-2,89432
2	-1,11714	-1,58755	-2,36537	-2,54610	-3,39004
3	-1,62180	-2,09221	-2,87003	-3,05076	-3,89470
4	-2,32764	-2,79805	-3,57587	-3,75660	-4,60054
A sorozatokhoz tartozó lazítópályák energiái β -ban	-0,11714	-0,58755	-1,36537	-1,54610	-2,39004

39/a. táblázat

N-metil-4,4'-diaminóakridinium $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu, $T' \rightarrow T$ fajtájú elektronátmeneteinek energiái β -ban			
A kötőpályák sorszáma	Sorozatok		
	I	II	III
1	- 1,50428	- 1,65966	- 2,56835
2	- 2,00000	- 2,15538	- 3,06407
3	- 2,50466	- 2,66004	- 3,56873
4	- 3,21050	- 3,36588	- 4,27457
A sorozatokhoz tartozó lazítópályák energiái β -ban	- 1,00000	- 1,15538	- 2,06407

39/b. táblázat

N-metil-4,4'-diaminóakridinium $\pi^* \rightarrow \pi$ típusu $T' \rightarrow S$ fajta elektronátmeneteinek energiái β -ban			
A kötőpályák sorszáma	Sorozatok		
	I	II	III
1	- 1,78670	- 1,94208	- 2,85077
2	- 1,85039	- 2,00577	- 2,91446
3	- 2,73517	- 2,89055	- 3,79924
4	- 3,02508	- 3,18046	- 4,08915
5	- 3,70027	- 3,85565	- 4,76434
A sorozatokhoz tartozó lazítópályák energiái β -ban	- 1,00000	- 1,15538	- 2,06407

A fent leírt emissziós átmenet^{ek} közül, a legjellemzőbbeket a 40/a, 40/b, 41/a és 41/b táblázatok tartalmazzák.

40/a. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $S' \rightarrow S$	Látható fénytartomány						U.V. tartomány	
			Látható fénytartomány		közeli tartomány		rövidebb tartomány			
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
N-metil- 4,4'- diaminó- akridini- um	β	-0,90384	-1,85231	-2,61263	-2,81741	-3,57118	-4,06564	-5,09031		
	cm^{-1}	8087,14	16573,41	23376,60	25208,67	31953,25	36377,45	45545,72		
	$\text{\AA}$	12365,31	6033,76	4277,78	3966,89	3129,57	2749,23	2195,60		

40/b. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $S' \rightarrow T$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
			Látható fénytartomány		közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
N-metil- 4,4'- diaminó- akridi- nium	β	-0,62142	-1,58755	-2,54610	-2,79805	-3,57587	-3,75660	-4,60054
	cm^{-1}	5560,18	14204,64	22781,32	25035,64	31995,22	33612,30	41163,49
	$\text{\AA}$	17985,03	7039,95	4389,56	3994,31	3125,43	2975,10	2429,33

41/a. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $T' \rightarrow T$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
N-metil- 4,4'- diaminó- akridi- nium	β	-1,50428	-1,65966	-2,66004	-3,06407	-3,56873	-	-4,27457
	cm^{-1}	13459,60	14849,86	23800,80	27415,87	31931,33	-	38246,86
	$\text{\AA}$	7429,64	6734,07	4201,68	3647,52	3131,72	-	2614,59

41/b. táblázat

Molekula	Energia egys.	I. átmenet $\pi^* \rightarrow \pi$ $T' \rightarrow S$	Látható fénytartomány		U.V. tartomány			
					közeli tartomány		rövidebb tartomány	
			alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ	alsó határ	felső határ
N-metil- 4,4'- diaminó- akridi- nium	β	-1,78670	-1,78670	-2,73517	-2,85077	-3,70027	-3,79924	-4,76434
	cm^{-1}	15986,56	15986,56	24473,03	25507,36	33108,29	33993,83	42629,09
	$\text{\AA}$	6255,25	6255,25	4086,13	3920,43	3020,39	2941,74	2345,59

A 40/a, 40/b, 41/a, 41/b valamint a 36. táblázat adatait összehasonlítva az N-metil-4,4'-diaminóakridiniumra a következő megállapításokat tehetjük:

1./ A legkisebb energiájú un. I. átmenet abszorpció és rezonancia esetén $17985,43 \text{ \AA}$ értéket vesz fel. Az I. emissziós átmenet $S' \rightarrow T$ fajta elektronátmenethez tartozik.

Ugyanilyen hullámhosszu sugarak létrejöhetnek a másodikfajta utóvilágítás spektrumában is, csak itt az emittált fény energiájánál nagyobb energiájú gerjesztésre van szükség. Az I. emissziós átmenet $-0,62142 \beta$ energiájú sugárzását $-1,09183 \beta$ energiájú gerjesztés előzi meg. Itt a biradikális állapot létrehozásához $-0,47041 \beta$ energiát kell befektetni.

2./ A legnagyobb energiájú sáv az abszorpciós spektrumban - számításaim alapján - $2195,60 \text{ \AA}$ hullámhossznál van. Rezonancia-fluoreszcencia sugárzás esetén szintén fellép e hullámhosszu sugárzás amit a 40/b. táblázat is mutat.

A másodikfajta utóvilágítás legnagyobb energiájú sugara $T' \rightarrow S$ fajta átmenethez tartozik, értéke $2614,59 \text{ \AA}$ azaz $-4,27457 \beta$. Ezen emissziós átmenetet $-5,09031 \beta$ energiájú gerjesztés előzi meg. A biradikális állapot létrehozásához ez esetben $-0,81574 \beta$ energia használódik fel.

Összefoglalás

Dolgozatomban akridinszármazékok abszorpciós és lumineszcencia spektrumának vizsgálatát tűztem ki célul.

Ennek érdekében először meghatároztam a szóbanforgó molekulák elektronjainak energiaértékeit az MO módszer LCAO közelítésével. Ezt követően a kapott energiaértékek közötti lehetséges elektronátmeneteket határoztam meg a molekula szimmetriasajátosságainak figyelembevételével. A lehetséges elektronátmenetek közül kiválasztottam a legjellemzőbbeket - a spektrum megfelelő hullámhosszuságú tartományainak legkisebb és legnagyobb energiájú átmeneteit stb. - és azokat külön táblázatokba foglaltam.

A számított eredmények értékelésénél a következő tényezőket kell figyelembevenni:

1./ Az akridinszármazékok heteroatomot ill. heteroatomokat tartalmaznak. Heteroatomok esetén az α_c Coulomb integrál helyett a szokásos $\alpha_c + k\beta$ értékkel dolgoztam. A k értékét 1-nek választottam, tehát a N atom esetén $\alpha_c + \beta$ helyettesítést hajtottam végre. A k értékének megválasztása lényeges, mert a szekuláris egyenletrendszerből kapott n -ed rendű polinom alakjára és ezen keresztül zérushelyeinek értékeire van hatással. Végeredményben a különböző k értékek különböző π elektronenergiaértéket eredményeznek. Így a k közvetlenül befolyásolja a számított abszorpciós és emissziós spektrum energiaértékeit. Szükség esetén tehát a k értékének megfelelő változtatásával a számított eredmények javítására lehetőség nyílik.

2./ Számításaimnál feltételeztem, hogy a rezonancia integrálok az egész molekulában egyenlők. Így fennállnak a következő összefüggések:

$$\beta_{1cc} = \beta_{2cc} = \dots = \beta_{ncc}$$

továbbá:

$$\beta_{cN} = h\beta_{cc}$$

ahol $h = 1$ értéket választottam.

Az energiaátszámításnál $\beta_0 = -25,56$ Kcal/mol értékkel számolok, mert feltételezem, hogy az akridinmolekulában szereplő atomtávolságok nem változtatják meg számottevően a benzolra vonatkozó β értéket.

Elvileg ez esetben is van lehetőség arra, hogy a β értékének megfelelő módosításával a számított eredményeink mind pontosabban megközelítsék a gyakorlatban mért értékeket.

3./ Első közelítésben a szóbanforgó molekulák szomszédos atomjai 2p atomi pályáinak átfedését zérusnak tekintettem.

Az akridinvegyületekben kialakult kémiai kötések azonban feltételezik zérustól különböző átfedések fellepését a szomszédos atomok esetében. Felvetődik a kérdés, hogy milyen nagyságu átfedés jön létre az akridin és származékainak molekuláiban a szomszédos atomok 2p atomi pályái között.

Az akridin esetén, mivel heterociklusos vegyület C - C és C - N 2p atomi pályák átfedését kell meghatározni. E célból képezni kell a $\chi_{2pC\pi_i}$ ill. a $\chi_{2pN\pi}$ függvényeket, ahol a $\chi_{2pC\pi_i}$ az i-edik C atom 2p pályájának, míg a $\chi_{2pN\pi}$ a N atom 2p atomi pályájának Slater-függvénye. A C - C átfedés e függvények segítségével a következőképpen adódik:

$$S_{C_i C_j} = \int \chi_{2pC\pi_i} \chi_{2pC\pi_j} d\tau$$

ahol i és j szomszédos atomok indexei.

Ugyanigy a C - N átfedés:

$$S_{CN} = \int \chi_{2pC\pi_i} \chi_{2pN\pi} d\tau$$

i az N atommal szomszédos C atom indexe.

Az átfedés nagysága függ a szomszédos atomok távolságától, így akridin esetén az ide vonatkozó irodalom szerint [5] 7 különböző nagyságu

$S_{C_i C_j}$ nagyságu átfedést kapunk, mivel 7 különböző C - C atomtávolság található a molekulában. Ehhez jön még 8-nak az S_{CN} átfedés értéke. Így az akridin molekulában 8 különböző nagyságu átfedést kellene figyelembevenni, ami a rendszer π elektronpálya energiák kiszámításának lehetőségét kétségesse teszi. A különböző nagyságu átfedések száma az akridin származékainál tovább nő. Így ezeknél is ugyanazok a nehézségek lépnek fel mint az akridinnél. E nehézséget akkor tudjuk feloldani, ha a vizsgált molekulában minden $S_{C_i C_j}$ átfedést egyenlőnek veszünk, és az $S_{C_i C_j}$ átfedéssel azonos nagyságúnak tételezzük fel az S_{CN} átfedést is.

Kérdés: mekkora legyen az egész molekulában azonos nagyságúnak választott átfedés az S értéke?

Az eddigiekben azzal a feltételezéssel éltem, hogy az akridin vegyületében a rezonancia integrálok az egész molekulában egyenlők β /
 A β rezonancia integrál értékét egyenlőnek vettem a benzolra vonatkozó β_0 értékkel. E két feltételezéssel párhuzamosan felteszem, hogy az akridin molekula szomszédos atomjainak 2p pályái között ugyanakkora átfedések lépnek fel átlagosan, mint a benzol szomszédos atomjainak 2p atomi pályái között. Ez pedig $S = 0,25$ nagyságú értéknek felel meg. Ilyen megfontolások alapján ha az akridin és származékai energiaállapotait vizsgálom átfedés figyelembevételével, akkor $S = 0,25$ nagyságú átfedést veszek figyelembe.

4./ A lumineszcencia spektrum értékelésénél figyelembe kell venni a szekunder fluoreszcencia fellépését. Alkalmas formulákból következtetni lehet a primér fluoreszcencia megfelelő értékeire, ha a számított és a mért eredményeket akarjuk összehasonlítani.

5./ Természetesen a számított eredmények elbirálásánál szem-előtt kell tartani a környezeti tényezőknek a lumineszcencia sugárzásra gyakorolt hatását. Pl. oldószer hatás, hőmérséklet hatás stb.

x x
x

Dolgozatomban a kiválasztási szabály által megengedett összes elektronátmenetet figyelembe vettem. Vizsgált molekuláim legnagyobb energiatartalmu abszorpciós és emissziós elektronátmeneteit ha összehasonlítom hasonló szerkezetű molekulák legnagyobb energiájú abszorpciós és emissziós elektronátmeneteivel, a számított értékek tulságosan nagynak adódnak a mért eredményekhez viszonyítva. Ezért fel lehet tételezni, hogy gerjesztéskor csak a legmagasabb energiatartalmu kötőpályák valamelyikéről történik elektronugrás megfelelő lazítópályákra, emisszió esetén pedig a lazítópályákról csak a legmagasabb energiatartalmu kötőpályák valamelyikére ugrik az elektron.

Az egyszerűség kedvéért első közelítésben feltételezem, hogy a legmagasabb energiatartalmu kötőpályáról történik gerjesztéskor $\Pi \rightarrow \Pi^*$ elektronátmenet, a kisebb energiatartalmu betöltött molekulapályákról nem.

Ugyanakkor a megfelelő lazitópályákról csak a legmagasabb energiatartalmu kötőpályára történik emissziókor $\Pi^* \rightarrow \Pi$ típusu elektronátmenet. Vizsgáljuk meg e feltételezés figyelembevételével származtatott legnagyobb energiájú és legkisebb energiatartalmu elektronátmenetek energia viszonyait, és ezen energiaviszonyok alakulását a szubsztituensek minőségétől függően. A megfelelő következtetéseket számításaim eredményei alapján vonom le.

A/ A legnagyobb energiatartalmu abszorpciós és emissziós elektronátmenetek energiáit β és γ egységben a 42. táblázatban foglalom össze.

42. táblázat

Molekula	A maximális energiájú abszorpciós átmenet $\Pi \rightarrow \Pi^*$		A maximális energiájú emissziós átmenet másodikfajta utóvilágítás esetén $\Pi^* \rightarrow \Pi$	
	β	γ	β	γ
akridin	-2,96073	-2,01040	-2,60914	-1,86284
4,4'-diaminóakridin	-2,87479	-1,93624	-2,56835	-1,80931
N-metil-4,4'-diaminóakridin	-2,89432	-1,94392	-2,56835	-1,80931
4,4'-divinilakridin	-2,95860	-1,99419	-2,70512	-1,89073
4,4'-dibutadiénakridin	-2,86584	-1,92040	-2,62793	-1,82366

A 42. táblázat adataiból levont következtetések:

1./ Abszorpció esetén:

Abszorpció esetén az akridinvázhoz kapcsolódó, dolgozatomban szereplő gyökök hatása egyértelmű. Az abszorpciós spektrum legnagyobb energiájú sávja a dolgozatomban vizsgált akridinszármazékoknál a nagyobb hullámhossz irányába tolódik el az akridin megfelelő abszorpciós sávjához viszonyítva.

Legnagyobb eltolódást a spektrumban a butadién-csoport okozza, míg a legkisebb változást a vinil-csoport hozza létre a vizsgált szubsztituensek közül. Az aminócsoporthatása a fent említett két atomcsoport hatása közé esik.

2./ Lumineszcencia sugárzás esetén:

A lumineszcencia spektrum legnagyobb energiájú sávjai a különböző gyökök hatására különböző-képpen változnak meg az akridin legnagyobb energiájú lumineszcencia sugaraihoz képest. Mégpedig: a vinil és butadién csoport növeli a szóbanforgó lumineszcencia sugarak energiáját, tehát a spektrumban a kisebb hullámu tartomány irányába tolja el az akridin említett sávját, míg az aminócsoporthatása éppen ellenkezőleg a nagyobb hullámhossz tartományába helyezi át az akridin legnagyobb energiájú lumineszcencia sugarait. Érdekes megjegyezni, hogy a metil-csoport gyűrű N-hez csatolása a lumineszcencia spektrum legnagyobb energiájú sávjának helyzetében változást nem idéz elő a 4,4'-diaminóakridin megfelelő sávjához képest.

A fenti megállapítások mind abszorpcióra és mind emisszióra a 4,4' helyzetű szubsztitúciókra vonatkoznak.

*

B./ Nézzük meg ezek után, hogy milyen változást okoz a megfelelő gyökök akridinvázhoz kapcsolása a legkisebb energiájú elektronátmenetek esetében. Ehhez meg kell vizsgálni, hogy szubsztitúció lejátszódása után hogyan változik meg az akridin legmagasabb energiatartalmu kötőpályájának és legkisebb energiatartalmu lazítópályájának energiaértéke. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért táblázatba foglalom az akridin és a dolgozatomban szereplő származékainak megfelelő elektronenergia értékeit, és elektronátmeneteinek energiaértékeit.

Ezen energiaértékeket β és γ egységben a 43. táblázat tartalmazza.

A 43. táblázat adataiból levont következtetések:

- a./ Számításaim szerint 4,4' helyzetben végrehajtott szubsztitúció esetén a legkisebb energiatartalmu lazítópálya energiájának megváltozása az akridinhez képest a szubsztituens minőségétől függ.
- b./ A 4,4' helyzetbe való szubsztituens beépüléskor a legnagyobb energiatartalmu kötőpályák energiája nagyobb lesz az akridin legnagyobb energiájú kötőpályájának energiájánál.

c./ Szubsztitúció hatására a legkisebb energiájú elektronátmenetek energiaértéke csökken az akridin megfelelő elektronátmenetének energiájához képest. Tehát szubsztituensek hatására a legnagyobb energiatartalmu kötőpálya és a legkisebb energiatartalmu lazítópálya közelebb kerülnek egymáshoz.

43. táblázat

Molekula	A legkisebb energ. lazító pálya energiája		Legnagyobb energ. kötőpálya energiája		I. átmenet energiája	
	β	γ	β	γ	β	γ
Akridin	-0,25610	-0,24069	0,60915	0,52951	-0,86525	-0,76020
4,4'-dia- minóakri- din	-0,35854	-0,32932	0,50428	0,44782	-0,86282	-0,77714
N-metil- 4,4'- diaminó- akridin	-0,11714	-0,11381	0,50428	0,44782	-0,62142	-0,56163
4,4'- dibuta- diénakri- din	-0,19281	-0,18489	0,47359	0,42349	-0,66640	-0,60838
4,4'-di- vinilak- ridin	-0,22101	-0,20944	0,56934	0,49839	-0,79035	-0,70783

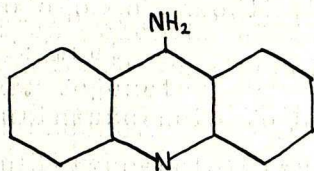
A 42. és 43. táblázatban előforduló akridin molekula megfelelő energia-
értékeit a [3]-ból merítettem.

Irodalom a III. fejezethez

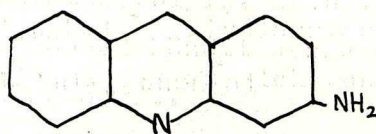
- [1 / V.L. Ljovsin: Folyadékok és szilárd anyagok fotolumineszcenciája 1956.
- [2 / Bruckner Győző: Szerveskémia III/1.
- [3 / Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations II. 1965.
- [4 / Bálint Elemér: Közelítő matematikai módszerek
- [5 / Longuet-Higgins and Coulson, Trans. Faraday Soc., 43, 87 /1947/

Függelék

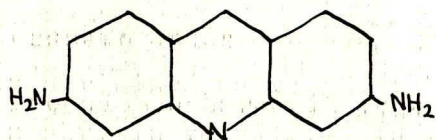
I. táblázat



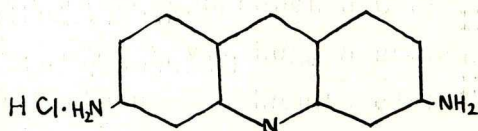
9-aminóakridin



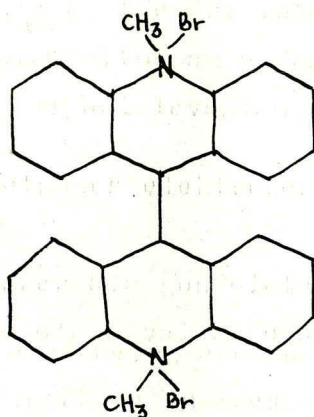
3-aminóakridin



3,6-diaminóakridin



sósavas 3,6-diaminóakridin



9,9'-biakridil N,N'-dimetildibromid

II. táblázat

Atomfizikai energiaegységek átszámítási táblázata

	$\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{részecske}}$	$\frac{\text{erg}}{\text{részecske}}$	$\frac{\text{eV}}{\text{részecske}}$	$\frac{\text{cal}}{\text{részecske}^+}$
$\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{részecske}}$	1	$1,9857 \cdot 10^{-16}$	$1,2395 \cdot 10^{-4}$	2,8567
$\frac{\text{erg}}{\text{részecske}}$	$5,036 \cdot 10^{15}$	1	$6,242 \cdot 10^{11}$	$1,4356 \cdot 10^{16}$
$\frac{\text{eV}}{\text{részecske}}$	$8,0678 \cdot 10^3$	$1,602 \cdot 10^{-12}$	1	$2,3023 \cdot 10^4$
$\frac{\text{cal}}{\text{mól}}$	0,35006	$6,9645 \cdot 10^{17}$	$4,3474 \cdot 10^{-5}$	1

részecske⁺ helyett mól

Ez uton mondok köszönetet Dr. HORVÁTH JÁNOS tanszékvezető docensnek, hogy lehetővé tette disszertációm témájának feldolgozását, valamint köszönetemet fejezem ki Dr. GILDE FERENC docensnek disszertációm megírásához nyújtott utmutatásaiért, szakmai tanácsaiért, fáradozásaiért.

Kecskemét, 1967. november 25.

Sohajda Imre



Kiegészítés az akridin-vegyületek abszorpció
és lumineszcencia spektrumának vizsgálata
LCAO módszerrel című doktori disszertációhoz

Sohajda Imre

1968.

Az akridin-vegyületek abszorpciós és lumineszcencia spektrumának vizsgálata LCAO módszerrel című dolgozatom beadása után hozzájutottam az akridin [1, 2] és a 4,4'-diaminóakridin [3] kísérletileg meghatározott abszorpciós spektrumaihoz.

Ezen kísérleti adatok lehetővé teszik, hogy számítással kapott eredményeim összehasonlítsam a kísérletileg meghatározott spektrumokkal és levonjam a megfelelő következtetéseket.

x x

Dolgozatomban szereplő molekulák közül a 4,4'-diaminóakridinre vonatkozóan mért U.V. abszorpciós spektrum áll rendelkezésünkre. Így e molekula esetében lehetőség nyílik a számítással kapott és mért értékek összehasonlítására. Az összehasonlításnál bizonyos eltérések jelentkeznek a számított és mért eredmények között. Ennek okát elsősorban abban látom, hogy az irodalomban [4] a β paraméterre megadott - elsősorban homogén ciklikus vegyületek esetében extrapolált β értékekből becsült - átlagos -25,56 Kcal/mol-os értékkel nem írható le a tapasztalattal jól egyezően a 4,4'-diaminóakridin elnyelési szinképe. Ez nem meglepő, hiszen a gyakorlat azt mutatja, hogy különböző típusú vegyületek esetében más-más β értékkel lehet a mérésekkel jól egyező abszorpciós spektrumot előállítani. Szükségesnek látszik tehát egy olyan β érték meghatározása, amellyel számolva akridin típusú vegyületek esetén a számított és mért abszorpciós spektrumok jó egyezést mutatnak. Bár akridin és származékai esetében is különböznek a β értékek, mégis a korábbi választásomnál jobbnak és indokoltabbnak látszik egy β érték megadása, mert feltételezhető, hogy nem követünk el lényeges hibát abban az esetben, ha hasonló szerkezetű molekulák abszorpciós spektrumait azonos nagyságú β értékkel számítjuk. E feltevésünket - mint később látni fogjuk - akridin és 4,4'-diaminóakridin esetében a tapasztalat kielégítően igazolja.

A β érték meghatározásának elve

A β értékének ⁱlémpirikus meghatározása általában úgy történik, hogy a mért abszorpciós spektrum egy karakterisztikus sávjának frekvenciáját azonosítják a számított / β -ban kifejezett/ elektronátmenet során elnyelt elektromágneses hullámok frekvenciájának valamelyikével.

Különböző szubsztituensekkel rendelkező molekuláknál a mért és számított értékek azonosítását a vegyületcsoport kiinduló molekulájára lehet elvégezni.

a./ Szintelen vegyületek esetén az azonosítást úgy végezhetjük el, hogy a szóbanforgó molekula legnagyobb energiájú betöltött és legkisebb energiájú lazítópályája energiájának különbsége / β -ban kifejezve/ éppen megegyezzek a kimért U.V. abszorpciós szinképe első maximumának megfelelő gerjesztési energiával.

b./ Színes vegyületek esetében a helyzet bonyolultabb, mivel ezek a vegyületek már a látható hullámhossz tartományában is abszorbeálnak fényt, tehát a legkisebb energiájú számított elektronátmenetet nem azonosíthatjuk a kimért U.V. abszorpciós spektrum első /legkisebb gerjesztési energiájú/ maximumának gerjesztési energiájával. E vegyületek esetén a legkisebb energiájú elektronátmenethez ill. elektronátmenetekhez rendelhető abszorpciós sáv ill. sávok a látható szinképtartományba esnek.

Ha el akarjuk érni azt, hogy a számított abszorpciós sávok összhangban legyenek a mért abszorpciós spektrummal, akkor azokat az elektronátmeneteket kell kiválasztani a számított lehetséges elektronátmenetek közül, amelyek energetikai szempontból nézve a legnagyobb valószínűséggel valósulnak meg. Kézenfekvő tehát az a feltevés, hogy legvalószínűbb a legkisebb energiájú elektronátmenetek megvalósulása.

A β érték meghatározásánál tehát a számítással kapott legkisebb energiájú elektronátmeneteket kell azonosítani a kimért abszorpciós spektrum maximumaival.

A β érték meghatározása akridin-származékok esetén

Dolgozatomban szereplő vegyületek kiinduló molekulája az akridin. Az akridin esetében ismeretes a mért abszorpciós spektrum [1, 2], valamint a molekulapályák lehetséges energia értékei β -ban kifejezve [4], amelyekből az elektronátmenetek energiáit számítani tudjuk.

Ezen adatok ismeretében határozzuk meg a β félempirikus értékét.

A számított abszorpciós sávoknak a kísérletileg meghatározott abszorpciós spektrummal való azonosítását a következő elv figyelembevételével végeztem:

A számítással kapott sávok a mért abszorpciós maximumokkal az esetben egyeznek meg, ha a méréssel kapott maximumok /megfelelő mértékegységben/ egymáshoz viszonyított arányai jó egyezést mutatnak a β -ban kifejezett legkisebb energiájú elektronátmenetek egymáshoz viszonyított arányaival.

Ez a megállapítás azt is magába foglalja, hogy az abszorpciós görbe minimumainak helyei jó közelítéssel egyeznek a számítással kapott energiaátmenetek nagyság szerint felírt sorozatának azon helyeivel, ahol az egymást követő energiatagok különbsége viszonylag a legnagyobb. /E tartományban nincs elektronátmenet, tehát abszorpciós sáv sincs./

Az azonosításnál szem előtt kell tartani, hogy az akridin színe sárga [5], tehát a számított legkisebb energiájú elektronátmenethez rendelt sáv biztosan a látható színek tartományába esik.

Végeredményben tehát, hogy az akridin esetében jól használható β értékét meghatározzuk, a következő feladatokat kell megoldani:

- 1./ Meg kell határozni az akridin kimért abszorpciós görbéje főbb maximumaihoz tartozó hullámhosszakát.
- 2./ A [4] alapján ki kell számítani a legkisebb energiájú elektronátmeneteinek energiaértékeit.

- 3./ A következőkben meghatározzuk a mért főbb abszorpciós maximumok $\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ egységben megadott értékeinek arányait különböző frekvenciaértékhez tartozó maximumokat választva egységnek,
- 4./ majd meghatározzuk a számított legkisebb energiájú elektronátmenetek egymáshoz viszonyított arányait, különböző nagyságú β értékeket választva egységül.
- 5./ A mért abszorpciós maximumokra kapott arányokat a számított elektronátmenetek energiáira kapott arányokkal összehasonlítjuk, és azokat az arányoszlopokat azonosítjuk egymással, amelyek a legnagyobb hasonlóságot mutatják.

Eredmények:

- 1./ Legmegbízhatóbb adatunk akridinre vonatkozóan az U.V. tartomány abszorpciós spektruma. Az 1. ábrából leolvasható, hogy az U.V. tartomány főbb abszorpciós maximumai a következő hullámhosszaknál jelentkeznek:

3800 Å	=	798 $\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$
3550 "	=	845 "
3400 "	=	882 "
2500 "	=	1200 "

A 2. ábra tartalmazza az abszorpciós görbe látható hullámhossz tartományba eső részét is. A látható színek tartományában a görbe lapos lefutású és nincs élesebb maximuma, tehát főbb maximum helyett egyértelműen nem tudunk kijelölni rajta. Meggyőzően csak azt lehet kijelenteni, hogy megfelelő oldatban az akridin a látható színek kék hullámhosszu tartományában abszorbeál.

- 2./ Az akridin legkisebb energiájú elektronátmeneteinek az irodalomból [4] vett energiái nagyság szerinti sorrendben felírva az 1. táblázatban találhatók.

1. táblázat

- 0,86525	β
- 1,25616	"
- 1,60914	"
- 1,67037	"
- 1,86698	"
.	

Mivel a valóságban a legkisebb energiájú elektronátmenetek közül csak néhány valósul meg, ezért az 1. táblázatban a nagyság szerint felírt energiasorozatnak csak a legelső tagjai szerepelnek.

3./ Akridin esetében a méréssel kapott főbb U.V. abszorpciós maximumok aránya a következőkben adhatók meg, ha különböző frekvenciájú maximumokat választunk egységnek:

2. táblázat

Mért max.értékek az U.V.tart.-ban	Arányok			
	I	II	III	IV
798 $\cdot 10^{-12}$ sec ⁻¹	1,000	0,944	0,904	0,665
845 "	1,059	1,000	0,958	0,704
882 "	1,105	1,043	1,000	0,735
1200 "	1,503	1,420	1,361	1,000

A fent megadott arányok csak az U.V. tartományra vonatkoznak, mert csak itt találunk az abszorpciós görbén aránylag pontosan meghatározható abszorpciós maximumokat.

4./ A legkisebb energiájú számított elektronátmenetek energiáit, valamint ezek arányait - különböző β értéket választva egységnek - a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Az elektronátmenetek energiái β -ban	Arányok		
	I.	II.	III.
- 0,86525	0,688	0,54	0,52
- 1,25616	1,000	0,78	0,74
- 1,60914	1,281	1,000	0,95
- 1,67037	1,329	1,04	1,00

5./ Az akridin sárga színéből arra lehet következtetni, hogy a számítással kapott legkisebb energiájú elektronátmenethez rendelt sáv a látható fény kék hullámhosszuságú tartományába esik. Az egymás után következő $-0,86525\beta$ és $-1,25616\beta$ energiaátmenetek közötti viszonylag nagy különbség abszorpciós minimum fellépését sejteti.

Célszerűnek látszik tehát a feltételezett abszorpciós minimum helyét azonosnak venni, az akridin kimért abszorpciós görbéjének látható és U.V. tartományá határán fellépő abszorpciós minimummal.

A fentieket figyelembevéve feltételezhető, hogy a $-1,25616\beta$ energiaátmenethez rendelt sáv már az U.V. abszorpciós tartományba esik.

Tehát a 2. és 3. táblázat arányainak összehasonlításakor a 3. táblázat $-0,86525\beta$ energiaértékére vonatkozó arányszámoktól eltekintünk, mert megbízható összehasonlítási lehetőségeink csak az abszorpciós szinkép U.V. tartományában vannak. Számított eredményeink az esetben egyeznek legjobban a mért értékekkel, amikor a 2. táblázat arányai közül a III. oszlopban lévőt azonosítjuk a 3. táblázat I. oszlopában meghatározott arányokkal.

Az azonosításnál ugyanis a következőket kell figyelembe venni.

a./ A 2. táblázat III. oszlopának első három arányával $/0,904; 0,958; 1,000/$ jellemzett maximumok egyetlen fő abszorpciós sáv részeként foghatók fel, ebben az esetben az 1,361-es arányhoz az abszorpciós görbe második maximuma tartozik az U.V. tartományban.

b./ Az összeolvadó három sáv maximumának a hullámhosszát úgy becsüljük meg, hogy a feltételezett sáv két végén jelentkező abszorpciós minimumok hullámhosszának a számtani közepével azonosítjuk, amely kb. összeesik az 1,000 arányhoz tartozó $3400 \text{ \AA}$ hullámhosszal.

c./ A számított 1,281-es aránnyal jellemzett abszorpciós sáv elég közel van az 1,329-es aránnyal jellemzett sávhoz ahhoz, hogy feltételezhessük e két elméletileg kapott sáv egybeolvadását, ezért azt az U.V. spektrum második sávjával azonosítjuk.

Végeredményben tehát a fent említett arányok figyelembevételével a számítással kapott abszorpciós sávokat eredményesen tudjuk azonosítani a mérésekkel kapott abszorpciós maximumokkal.

Mivel a 2. táblázat III. oszlopában $882 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -et választottam egységnek, ugyanakkor a 3. táblázat I. oszlopában $-1,25616\beta$ volt az egység, kézenfekvő $-1,25616\beta = 3400 \text{ Å}$ azonosítással a β értéket meghatározni.

Számításaim a következő eredményre vezettek:

$$\begin{aligned}\beta &= -2,902 \text{ eV} \\ &= -66,81 \text{ Kcal/mol} \\ &= 702,42 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}\end{aligned}$$

A számítással ily módon kapott abszorpciós sávok akridinnál a következők:

1. sáv $-0,86525\beta$	, ez megfelel	$606,8 \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$	$= 4943 \text{ Å}$	nek
2. sáv $-1,25616\beta$	"	$882,0$	"	$= 3400$ "
3. sáv $-1,60914\beta$	"	$1129,8$	"	$= 2655$ "
4. sáv $-1,67037\beta$	"	$1172,2$	"	$= 2559$ "

Az 1. sáv a látható tartományba, a 2., 3. és 4. sáv az U.V. tartományban helyezkedik el.

A számított és mért eredmények összehasonlítása a 3. ábrán látható.

A z e r e d m é n y e k é r t é k e l é s e

- 1./ A számítással kapott spektrum látható tartományba eső része 4940 Å - körül jelenik meg. Ezen érték Pauling spektrumfelosztása szerint [6] a kék tartományba esik, ami részben összhangban van azzal, hogy az akridin sárga színű másrészt pedig elég jól egyezik a tapasztalattal, hiszen közel esik a 2. ábrán fellelhető gyenge abszorpciós sávhoz.
- 2./ A számított átmenetek /2. 3. és 4. sáv/ jól közelítik meg az U.V. tartományban a méréssel kapott abszorpciós maximumokat.

Igaz, hogy a legkisebb hullámhosszu, eléggé éles sáv kísérleti maximuma 2500 Å-nél van, de ettől a számított érték csak 2,4 %-os relatív hibával tér el.

Ugyanakkor következtetni tudunk, az abszorpciós görbe minimum helyére is, mert a számítás szerint sincs olyan elektron átmenet, amely a kritikus kb. 2700-3050 Å hullámhossz tartományban hozna létre abszorpciós sávot. Ez is összhangban van a tapasztalattal, hiszen az akridin jellegzetes abszorpciós minimuma éppen ebbe az intervallumba esik.

3./Ha az akridinnél meghatározott β -val számoljuk a 4,4'-diaminó-akridin^x abszorpciós sávjait, a számolt és mért értékek jól fedik egymást /lásd. később/. E tapasztalat tehát az előzőekben meghatározott β használhatóságát igazolja akridin és egyszerű akridin származékok spektrumainak előállításánál.

Az akridin-származékok abszorpciós spektruma

Az akridin-származékainak esetében hasonló módon határozom meg az abszorpciós spektrumot mint az akridinnél, tehát a legkisebb energiájú elektronátmeneteket veszem figyelembe és a β értékét -66,81 Kcal/mol-nak választom.

Feladat:

- 1./ Ki kell választani dolgozatom 5, 15, 25, 35, valamint a 45. táblázataiból a legkisebb energiájú elektronátmeneteket.
- 2./ A kiválasztott elektronátmenetekből számítjuk a molekulák abszorpciós sávjait, az akridinnél meghatározott β érték figyelembevételével úgy, hogy minden elektronátmenethez egy-egy abszorpciós sávot rendelünk.

Eredmények:

I. 4,4'-diaminóakridin

A számítással kapott abszorpciós sávok a következők:

4. táblázat

a sávok sorszama	4,4'-diaminóakridin		
	β	$\nu \cdot 10^{-12} \text{sec}^{-1}$	λ
1	- 0,86282	606,06	4949,6
2	- 0,87060	611,74	4904,3
3	- 1,19328	838,18	3579,1
4	- 1,35854	954,27	3143,4
5	- 1,50428	1056,64	2839,3
6	- 1,51236	1062,31	2824,1
7	- 1,65966	1165,78	2573,3
8	- 1,66774	1171,45	2560,8

A 4949,6 és 4904,5 Å-ös 1.^e és 2.-es sáv a látható színekék tartományába esik, ami arra utal, hogy a 4,4'-diaminóakridin sárgás-barna színű, teljes megegyezésben a tapasztalattal.

A 2., 3., 4., 5., 6., 7. és 8. sávok az U.V. tartományba esnek és a 4. ábra szerint elég jó egyezést mutatnak a mért abszorpciós spektrummal. A mérések szerint ugyanis az abszorpciós maximumok kb. $740 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$, 1040 ill. $1140 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ frekvencia értékeknél helyezkednek el és az abszorpciós görbének kb. $900-950 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ intervallumban van minimuma. A számított és mért eredmények összehasonlítása az 5. ábrán látható.

II. 4,4'-divinilakridin

A számítással kapott abszorpciós sávok:

5. táblázat

4,4'-divinilakridin		
a sávok sorszám	β	$\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$
1	- 0,79035	551,2
2	- 0,88316	620,3
3	- 1,10536	776,4
4	- 1,22101	857,7
5	- 1,23149	865,0
6	- 1,32430	929,8
7	- 1,45026	1038,7
8	- 1,54307	1083,8
9	- 1,54650	1086,3
10	- 1,56934	1102,3
11	- 1,63522	1148,6
12	- 1,66215	1167,5

A 4,4'-divinylakridin esetében számított 551 Å-ös* 1. és a 620 Å-ös* 2. sáv a látható tartományba esik, tehát várhatóan narancssárga színű.

Feltehető, hogy az U.V. tartomány első abszorpciós maximumát a 3., 4., 5. és 6. sávcsoport alkotja.

Az U.V. tartományban az abszorpciós görbe minimuma 929,8-1038,7 $\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ intervallumban található.

Az U.V. tartomány második maximumát a 7., 8., 9., 10., 11. és 12. sávok alkotják.

Kísérleti adatot erre vonatkozóan nem találtam.

III. 4,4'-dibutadiénakridin

A számítással kapott abszorpciós sávok:

6. táblázat

4,4'-dibutadiénakridin		
a sávok sorszám	β	$\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$
1	- 0,66640	468,1
2	- 0,68670	483,3
3	- 0,89881	631,3
4	- 0,94718	665,3
5	- 0,96748	679,6
6	- 1,12998	793,7
7	- 1,15028	807,8
8	- 1,17959	828,8
9	- 1,19281	837,8
10	- 1,36239	956,9
11	- 1,38057	969,0
12	- 1,47359	1035,1
13	- 1,49389	1049,4
14	- 1,60707	1128,8
15	- 1,65639	1163,4
16	- 1,66135	1166,9
17	- 1,68165	1181,2
18	- 1,70600	1198,3

* : Å - helyett $\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$

A 4,4'-dibutadiénakridin $468 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -es első, $483 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -es 2., $631 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -es 3., $665 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -es 4. és $679 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -es 5. sávja^a látható hullámok tartományába esik.

Az U.V. tartomány első maximumát a 6., 7., 8. valamint a 9. sáv, a második maximumát pedig a 10., 11., 12., 13., 14., 15., 16., 17. és 18. sávok alkotják.

Az abszorpciós görbe minimuma az U.V. tartományban kb. $837\text{-}956 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ tartományban található.

IV. N-metil-4,4'-diaminóakridinium ion

A számítással kapott abszorpciós sávok:

7. táblázat

N-metil-4,4'-diaminóakridinium ion		
a sávok sorszám	β	$\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$
1	- 0,62142	436,5
2	- 0,90384	634,9
3	- 0,96753	679,6
4	- 1,09183	766,9
5	- 1,11714	784,7
6	- 1,37425	965,3
7	- 1,43794	1010,0
8	- 1,50428	1056,6
9	- 1,58755	1115,1
10	- 1,62180	1139,4
11	- 1,65966	1165,8

Az N-metil-4,4'-diaminóakridinium ion számított $436 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -es 1., $634 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -es 2., és a $679 \text{ } \nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ -es 3. sávja a látható hullámok tartományában helyezkedik el az első a vöröset, a másik kettő a kék fényt abszorbeálja, tehát várható színe sárgás-zöld, amelynek a tónusa attól függ, hogy milyen mértékű az abszorpció.

Feltéve, hogy a kék tartományu abszorpció a domináló -
- amint azt pl. akridinnél és a 4,4'-diaminóakridinnél is
láttuk - eredményünk összeegyeztethető azzal a tapasztala-
lattal, hogy az N-metil-4,4'-diaminóakridinium-klorid na-
rancssárga színű.

Ha összehasonlítjuk az akridin és származékainak
számítással kapott abszorpciós spektrumát, következtethe-
tünk arra, hogy a szubsztituensek hogyan módosítják a
kiinduló molekula abszorpciós görbéjét.

Eredményeink összehasonlításánál a legszembetűnőbb
az, hogy az abszorpciós görbék feltételezhető minimumhelyei
akridinszármazékoknál a kisebb frekvencia tartományába to-
lódhatnak el az akridin spektrumában található minimumokhoz
viszonyítva.

Az akridin és származékainak spektrumában két határozott
minimumhely található. Az első a látható szinkép és az
U.V. tartomány határán /jelöljük e minimumhelyet I.-el/,
a második abszorpciós minimum pedig az U.V. tartományban
jelentkezik /jelöljük ezt II.vel/.

Az egyes molekuláknál fellépő abszorpciós minimumok meg-
közelítő frekvencia tartományát a 12. táblázatban foglal-
juk össze $\lambda \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$ egységben.

12. táblázat

Mol. Min.	1	2	3	4	5
I.	606-882	620-776	679-766	679-793	611-838
II.	882-1129	929-1038	784-965	837-956	838-954

- ahol 1 : akridin
2 : 4,4'-divinilakridin
3 : N-metil-4,4'-diaminóakridinium ion
4 : 4,4'-dibutadiénakridin
5 : 4,4'-diminóakridin

Az abszorpciós minimumhelyeknek a kisebb frekvencia tartományba való eltolódása egyenértékű azzal, hogy szubsztituen-
dek hatására az egész abszorpciós spektrum a nagyobb hullám-
hosszuságú tartományok irányába tolódik el.

Megállapításainkat akridin, valamint a 4,4'-diaminóakridin
esetében a tapasztalat igazolja.

A többi molekula esetében mérési eredményeket nem ismerünk.

A látható szinkép-tartományba eső sávok esetén nagyalátalánosság-
ban szintén a nagyobb hullámhosszuságú sugarak irányába való
eltolódás tapasztalható az akridinszármazékoknál az akridin-
hez viszonyítva.

Az akridin-vegyületek lumineszcencia spektruma

A lumineszcencia sugárzás kialakulásának feltételét Jablonski, valamint G.N. Lewis gondolatai nyomán úgy lehet megadni, hogy luminofór molekuláknál gerjesztés után metastabil állapotok alakulhatnak ki. Gerjesztés után az elektron a megfelelő gerjesztési szintről juthat az energetikailag leközelebb eső energiában szegényebb metastabil állapotba. A metastabil állapot Tyerenyin szerint a molekula biradikális állapota.

Végeredményben tehát a metastabil állapotba jutás singulett állapotból triplett állapotba való átmenetét jelenti a rendszernek. Mivel ez energiaigénylő feladat*, amit a molekula a gerjesztési energiájából fedez, ezért a metastabil energiaszint a megfelelő energiájú gerjesztési szint alatt helyezkedik el. E metastabil szintről jut azután az elektron emissziókor a gerjesztetlen állapotnak megfelelő energia-szintre.

Az ilyen jellegű lumineszcencia sugárzás tehát mindig nagyobb hullámhosszuságú mint a gerjesztő sugárzás /másodfajú utóvilágítás/.

x x

Dolgozatomban meghatároztam az akridin néhány egyszerűbb származékának lehetséges Π elektron energiaértékeit.

Az elektronoknak a kötő molekulapályákról valamelyik lazító molekulapályára jutása jelenti a molekula egy gerjesztett állapotának létrejöttét.

A metastabil állapotba jutást szemléletesen úgy értelmeztem, hogy a gerjesztett állapotú molekulában valamelyik lazítópályán lévő elektron megfelelő körülmények között a közvetlenül alatta lévő energiában szegényebb lazító molekulapályára kerül.

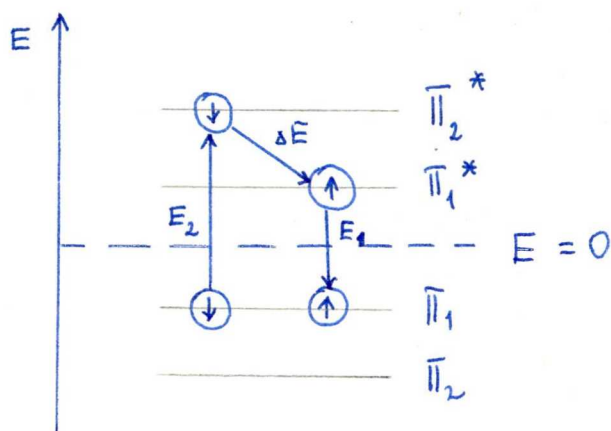
feladat * helyett : folyamat

Az elektronoknak alacsonyabb energiaszintre kerülése azért következhet be, mert a biradikális állapotba való jutáshoz energiabefektetés szükséges és ezt az energiát a molekula a gerjesztési energiából fedezi.

Emisszió esetén az utóbbi lazitópályáról kerül az elektron a kiinduló /gerjesztés előtti/ kötőpályára.

Igy tehát az emisszió kisebb frekvenciával valósul meg, mint a gerjesztés.

A leírt folyamatot a következő-képpen szemléltethetjük:



E_1 : emissziókor felszabaduló energia

E_2 : gerjesztési energia

ΔE : a két szomszédos lazitópálya energia-különbsége

: /ekkora energia használódik fel az elektron energiájából a biradikális állapot létrejöttékor/

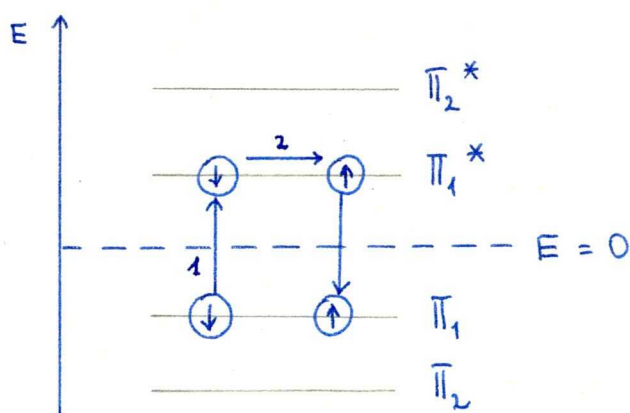
$$E_1 = E_2 - \Delta E = (\pi_2^* - \pi_1)\beta - (\pi_2^* - \pi_1^*)\beta$$

Dolgozatomban a szóbanforgó molekulák energia-szintjeit az elektronfüggvények szimmetriaállapotától függően S és T sorozatba osztottam. E jelölésforma bizonyos féréértésre adhat alkalmat. Hangsúlyozni kívánom azonban, hogy az S és T energiaszintrendszer nem a szingulett és triplett állapotait jelenti a rendszernek, hanem a molekula fő szimmetriaelemére koordinátaiban szimmetrikus és antiszimmetrikus elektronfüggvények figyelembevételével meghatározott lehetséges π elektron-energiaértékeket.

Lumineszcencia sugárzás esetén - dolgozatomban használt jelöléseket felhasználva - figyelembevétel az idevonatkozó feltevéseket, a sugárzást általában $S' \rightarrow T'$ illetve $T' \rightarrow S'$ elektronátmenet előzi meg a leggyakrabban. /Az N-metil-4,4'-diaminóakridin esetén azonban $S'' \rightarrow S'$ típusú átmenet fordul elő a legkisebb energiájú gerjesztések esetén/ E típusú $\Pi^* \rightarrow \Pi^*$ elektronátmenetek szingulett-triplett átmenetek azért, mert e folyamatok a molekula biradikális állapotának kialakulását eredményezik. /Tehát nem azért beszélünk szingulett-triplett elektronátmenetről mert az elektronátmenet $S \rightarrow T$ illetve $T \rightarrow S$ jellegű, hanem azért mert ezen elektronátmenetek biradikális állapot létrejöttét eredményezik./

x x

A biradikális állapot létrejöttének magyarázatakor talán közelebb állunk a valósághoz, ha a következő folyamat lejátszódását tételezzük fel gerjesztés esetén:



- 1 : Gerjesztés esetén az elektron a kötőmolekulapályáról a gerjesztés mértékétől függően valamelyik lazitópályára kerül.
- 2 : További gerjesztéskor az elektron nem gerjesztődik egy magasabb energiátartalmu lazitópályára, hanem a további gerjesztési energia az elektron spinjének megváltoztatására fordítódik, tehát a molekulában szingulett-triplett

átalakulás valósul meg, létrejön a biradikális állapot. Ez esetben feltételezem, hogy a szingulett-triplett átalakuláshoz szükséges energia éppen annyi /megadott állapotban/ mint a szóbanforgó lazitópálya π_1^* és az utána következő lazitópálya π_2^* energiáinak különbsége.

Ha nem volna lehetőség biradikális állapot kialakulására, akkor az elektron a befektetett gerjesztési energia hatására éppen a π_2^* lazitópályára kerülne. A biradikális állapotnak az előzőekben vázolt kétfajta megközelítése energetikai szempontból nézve nem jelent változást.

x x

Akridin-származékok esetén a fenti elveket figyelembevéve a lumineszcencia spektrum első sávjára, valamint a lumineszcencia sugárzást kiváltó gerjesztésre az új félempirikusan meghatározott β értékkel a következő értékek adódnak:

13. táblázat

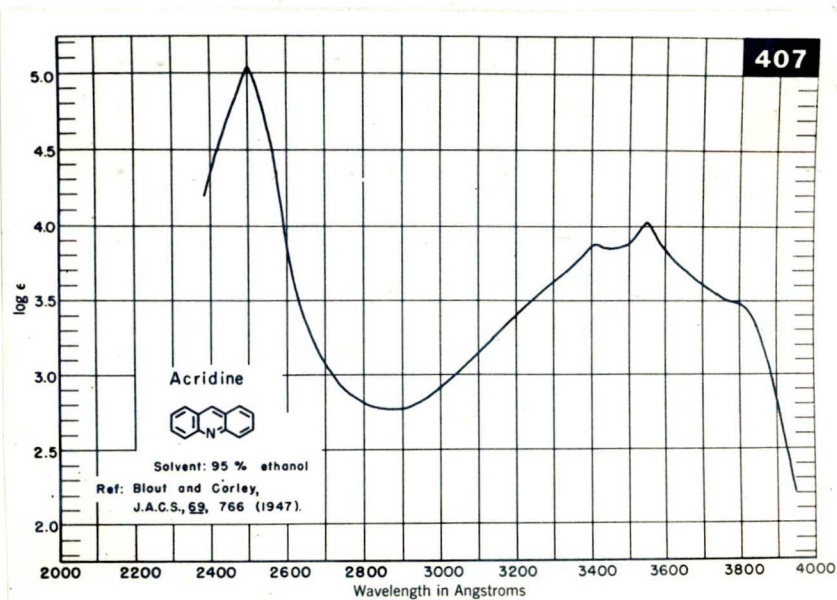
Molekula	A lumineszcencia spektr. ^I		A gerjesztő fény energ.	
	β	$\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$	β	$\nu \cdot 10^{-12} \text{ sec}^{-1}$
4,4'-diaminó-akridin	-0,86282	606	-1,50428	1056
4,4'-divinil-akridin	-0,79035	551	-1,23149	865
4,4'-dibut-akridin	-0,66640	468	-0,94718	665
N-metil-4,4'-diam. akridinium ion	-0,62142	436	-1,09183	767

I. : első sáv

Irodalom

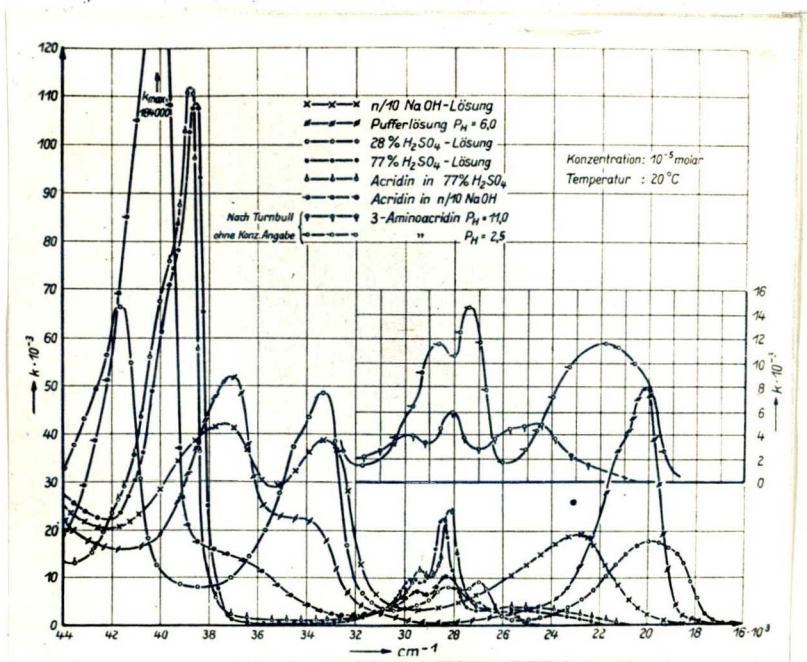
- [1] R.A. Friedel- M.Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds /Wiley, New York, 1951/
- [2] V. Zauker, Zs.f. Phys. Chem. 199. 225-258 /1952/
- [3] P. Ramart-Lucas-M.Grumez-M.Martinoff, Soc. Chim. de France /5/ 8. 554-575 /1941/.
- [4] C.A. Coulson - A. Streitwieser, Dictionary of π -Electron Calculations /Pergamon, Oxford, 1965/
- [5] Bruckner Győző: Szerves kémia III/1./Tankönyvkiadó, Budapest, 1964./
- [6] L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond /Cornell Unio. Press, 1960/

Az akridin U.V. tartománybeli abszorpciós spektruma



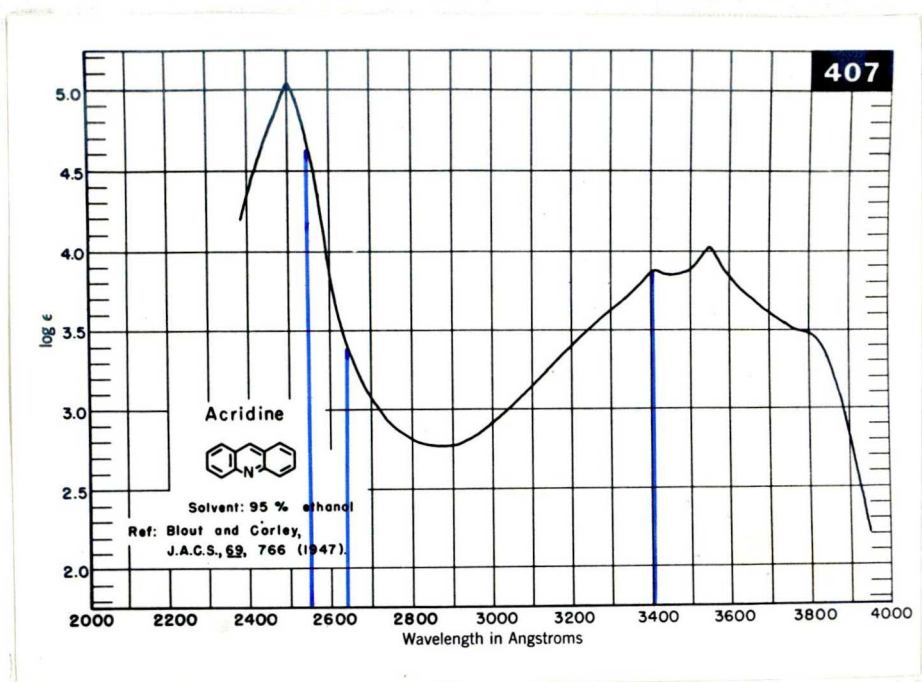
1. ábra

Az akridin abszorpciós spektruma



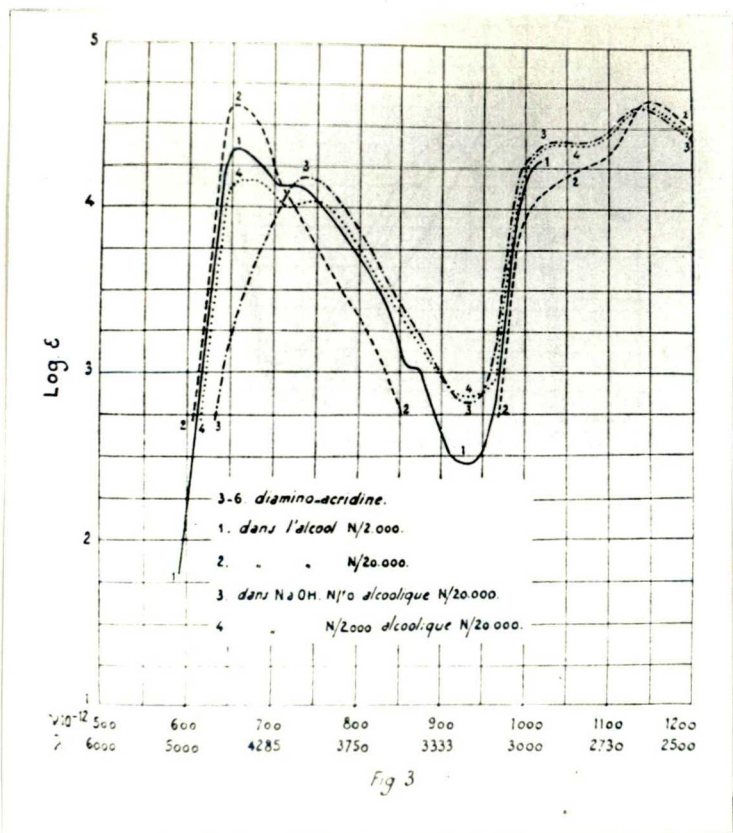
2. ábra

A számított és mért /-/ spektrum
összehasonlítása akridin esetén



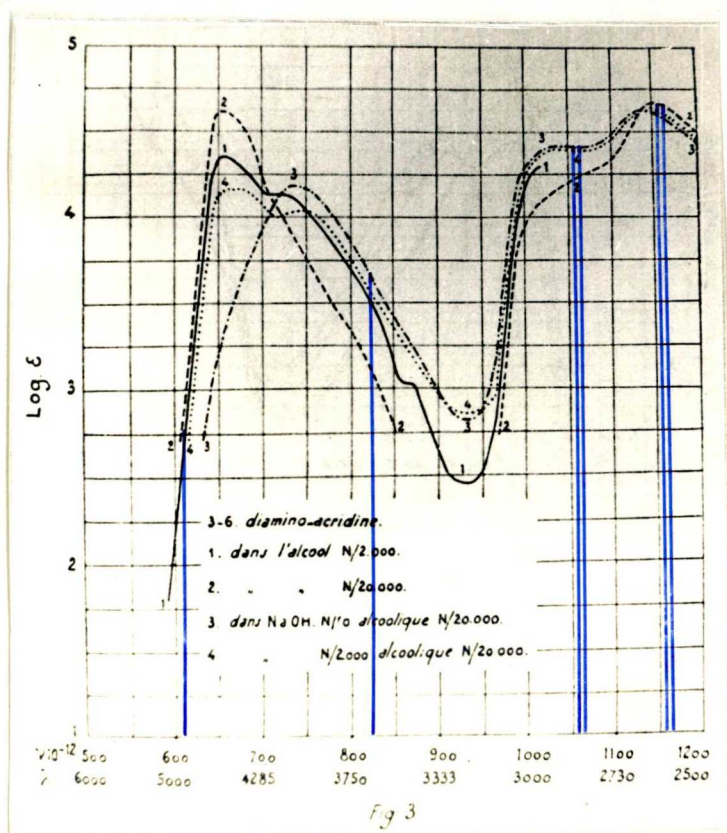
3. ábra

A 4,4'-diaminóakridin U.V. abszorpciós
spektruma



4. ábra

A számított és mért eredmények összehasonlítása
4,4'-diaminóakridin esetén



5. ábra

Köszönetemet fejezem ki Dr.HORVÁTH JÁNOS tanszékvezető docensnek a kiegészítésben szereplő kísérleti anyag rendelkezésemre bocsájtásáért, valamint ezen adatok feldolgozásában nyújtott értékes tanácsaiért.

Kecskemét, 1968. február 27.

Sohajda Imre