

PhD Tézisek

Hilbert Margit

JATE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

A tézisekben összefoglalt eredményeim nagy része a molekuláris lumineszcencia kutatásokhoz kapcsolódnak, ezeket négy részben foglalom össze: a festékmolekula és környezete közötti kölcsönhatás vizsgálata (A), a csillapodási idő és a szekunderfluoreszcencia hatása (B), bikromofor molekulák vizsgálata (C), lumineszcens napkoncentrátorok vizsgálata (D). Az E. részben fényvédő hatású anyag uv-abszorpciójához kapcsolódó vizsgálataimról számolok be.

I. Tudományos előzmények

A molekuláris lumineszcencia és ezen belül az oldatok fluoreszcenciája az 1920-as években fejlődött nagyobb kutatási területté, miután a korábban is sokat tanulmányozott fluoreszcencia spektrumok mellett a vizsgálatok kiterjedtek a fluoreszcencia hatásfokára, polarizációs fokára és csillapodási idejére is. Az oldat fényelnyelését jellemző abszorpciós spektrumon kívül a gerjesztett oldat egy kis térfogatából származó fluoreszcenciát jellemző, ún. belső vagy valódi fluoreszcencia-jellemzők - $f(\lambda)$ emissziós spektrum, ϕ abszolút kvantumhatásfok, p polarizációs fok és τ csillapodási idő - azok a fizikai mennyiségek, amelyek mérésére, illetve a különböző paraméterektől (pl. gerjesztő hullámhossz, hőmérséklet, koncentráció) való függésükre az oldatok lumineszcenciájának valamennyi tapasztalati törvénye visszavezethető. Ezen törvények segítségével a fényt kibocsátó molekulák szerkezetére és kölcsönhatásaira következtethetünk.

A mérésekkel közvetlenül meghatározott mennyiségek általában függenek a gerjesztési és a megfigyelési mód geometriai viszonyaitól, a gerjesztett oldat alakjától, az l rétegvastagságtól, és az oldat $k(\lambda)$ abszorpciós együtthatójától. Ez azt mutatja, hogy a közvetlen méréssel meghatározott mennyiségek nem az oldatra jellemző valódi lumineszcencia jellemzők, ezért ezek nem lehetnek molekula- vagy folyadékszerkezeti következtetések alapjai.

A kézikönyvekben is részletesen tárgyalt a fluoreszcencia fénynek az oldatban való elnyelődése, az ún. reabszorpció, és az oldatból kilépő fénynyaláb térszögének megváltozása. Ezen hibaforrásokra vonatkozó összefüggések ismertek, és viszonylag



egyszerűen alkalmazhatók. Ezzel szemben a reabszorpció következtében fellépő szekunderfluoreszcencia által okozott hatás figyelembevétele ritkaság számba megy annak ellenére, hogy hatása még akkor is igen jelentős lehet ϕ -re, p-re, τ -ra, amikor a fluoreszcencia spektrumon nem figyelhető meg spektrális hatás.

A szekunderfluoreszcencia hatásának kiszámítására többen javasoltak nagyon egyszerűen elvégezhető, de nem elegendően pontos módszert.

Az intézetünkben az 50-es években részletesen tanulmányozták a szekunder- és a magasabb rendű fluoreszcencia sugárzások szerepét. Pontosan leírt gerjesztési és megfigyelési módoknál korrekciós eljárást dolgoztak ki a szekunderfluoreszcencia - a fluoreszcencia spektrum mérésekor tapasztalható - spektrális hatásának, és a ϕ -re, p-re, τ -ra gyakorolt hatásának figyelembevételére¹. Az eljárás lényegében a mérőkészülékbe jutó szekunder és primer sugárzás intenzitásviszonyának, κ -nak a meghatározására vezethető vissza. Az így meghatározott valódi fluoreszcencia jellemzők már nem függenek a kísérleti körülményektől, szemben a mérésekből közvetlenül meghatározottakkal. A κ meghatározására kísérleti módszert is ajánlottak. Sajnos ez a korrekciós eljárás nem terjedt el széles körben, bár sokoldalúan bebizonyosodott, hogy a valódi lumineszcencia jellemzők meghatározásánál nélkülözhetetlen.

Az egy fluoreszkáló anyagot tartalmazó oldatoknál kapott eredményeket keverékoldatokban lejátszódó sugárzásos és sugárzás nélküli energiaátadási folyamatokra általánosították².

Az 1960-as évektől a lézerkutatásokban elért eredmények, ezen belül a festéklézerek vizsgálata sok új kérdést vetett fel a molekuláris lumineszcencia területén. A mérőrendszerek érzékenysége eközben növekedett, az intenzív lézeres gerjesztési eljárások pedig új típusú méréseket és megfigyeléseket tettek lehetővé.

¹A. Budó, I. Ketskémty: J.Chem. Phys., **25**, 595 (1956); A. Budó, J. Dombi, L. Szöllősy: Acta Phys. et Chem., Szeged, **2**, 18, (1956); A. Budó, I.Ketskémty: Z. Naturf.,**12a**, 673 (1957); A. Budó, I. Ketskémty, E.Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung., **8**, 181 (1957); J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem., Szeged, **4**, 18 (1958); L. Gáti, L. Szalay: Acta Phys. et Chem., Szeged, **4**, 90 (1958).

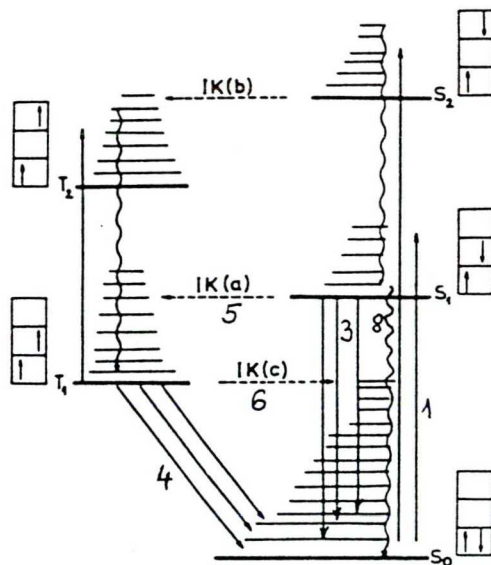
²I. Ketskémty: Acta Phys. Hung., **10**, 429 (1959); I. Ketskémty, J. Kusba: Acta Phys. et Chem., Szeged, **20**, 239 (1974).

A. A festékmolekula és környezete közötti kölcsönhatás tanulmányozására vonatkozó vizsgálataim eredményét a doktori értekezésemben foglaltam össze [5].

A 70-es években több vegyület esetében sikerült kimutatni a fluoreszcencia spektrumoknak a gerjesztő fény λ_g hullámhosszától való függését, vagyis a Kasha-féle szabály megsértését [D 18, 20, 24, 25]³. Az impulzus technika fejlődésével lehetségessé vált az időben bontott emissziós spektrumok tanulmányozása, mellyel kimutathatóvá vált az időbeli vörös eltolódás több olyan esetben, amikor volt λ_g -függés [D 25].

A rendelkezésünkre álló kísérleti feltételek a hosszabb élettartamú emissziós folyamatok tanulmányozását engedték meg. Ezért a triplétt szintről létrejövő átmenetek és az emissziós spektrumok λ_g függésének tanulmányozására széles hőmérséklet-tartományban alkalmasnak látszott a rideg oldószerbe ágyazott festékek rendszere. "Oldószerként" sok esetben a polivinilalkoholt választottuk, melybe a vízben oldható festékek egyszerűen bevihetők voltak. A minták hosszú ideig stabilak maradtak. A polivinilalkohol elsősorban szálas szerkezetű anyag, mely molekulái között viszonylag erős (dipól-dipól és hidrogénhíd) másodrendű kötések működnek.

A vizsgálatok szempontjából fontos folyamatokat a jól ismert öt szintes term-rendszer jelölései szerint mutatom be. Az $S_0 \rightarrow S_1$ abszorpciót követő energiaátadási folyamatokat tanulmányoztuk. Ezek közül sugárzásos az $S_1 \rightarrow S_0$ rövid élettartamú prompt fluoreszcencia (F), az $S_1 \rightarrow T_1$ sugárzás nélküli átmenetet követő $T_1 \rightarrow S_0$ hosszú élettartamú foszforeszcencia (Ph) sugárzás, és a $T_1 \rightarrow S_1$ utáni $S_1 \rightarrow S_0$ hosszú élettartamú késleltett fluoreszcencia (DF).



1. ábra: Szingulett alapállapotú molekula öt szintes termsémája

³ A doktori értekezés irodalomjegyzékére való hivatkozás.

Az egyes folyamatok átmeneti valószínűségeinek nagyságrendje a következő (, melyek hatásfok és csillapodási idő mérésével meghatározhatók): $k_3, k_5 \sim 10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$, k_6 szobahőmérsékleten hasonló nagyságrendű lehet, míg k_4, k_8 ennél lényegesen 6 - 8 nagyságrenddel kisebb (, ahol k_i az ábrán i-vel jelölt folyamathoz tartozik).

Az oldószer hatása az abszorpció, a fluoreszcencia és a foszforeszcencia spektrumra egészen eltérő lehet, mivel az elektrontöltés-eloszlás a gerjesztett szerves molekulában gyakran különbözik az alapállapotban lévőől, így jelentősen eltérhet az oldószer molekulák egyensúlyi eloszlása a gerjesztett és az alapállapotban levő oldott molekula körül. Az elektron gerjesztést követheti az oldószer reorientációja, ha az ehhez szükséges τ_r reorientációs relaxációs idő sokkal rövidebb, mint a gerjesztett állapot τ élettartama, de lehetséges az is, hogy a gerjesztett állapot dezaktivációja megelőzi ezt a folyamatot. Az oldószer hatása általában több különböző kölcsönhatás eredménye. Az oldószer oldott molekulára való hatásának mértékéül gyakran a könnyebben meghatározható abszorpció spektrum eltolódást tekintik.

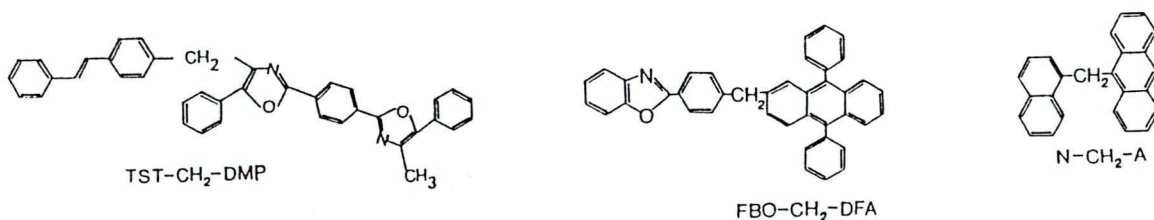
Ha a poláros oldószerben permanens dipólmomentumú molekula van, akkor nagy lehet a kölcsönhatásból származó energia változása két különböző elektron állapotban. Ilyen rendszereknél az emissziós spektrumok helyzete erősen függhet a hőmérséklettől és a gerjesztő energiától. Az emissziós spektrumok helyzetének gerjesztő energiától való függését az emissziós sáv egyszerű eltolódásakor batokrom eltolódásnak, vagy EERS-nek nevezik (the edge- excitation red shift). Fontos megjegyezni, hogy az EERS-et mutató fluoreszkáló mintákon több esetben idő-függő spektrális eltolódást is megfigyeltek.

T. Azumi és munkatársai [D 25] a fluoreszcencia spektrum esetén megfigyelt EERS-re kvantitatív értelmezést adtak. Ezen elképzelés szerint a fluoreszcencia spektrum sok spektrum eredője, melyek különböző oldószer orientációktól származnak. A modell leírja a stacionárius gerjesztésnél mért fluoreszcencia spektrum λ_g -től és T -től való függését, és az időben bontott spektrumok eltolódását is.

B. A megépített impulzus-fluoriméteren végzett csillapodási idő mérésnél elsődlegesen azt vizsgáltuk, hogy az intenzív gerjesztő fényforrás alkalmazásakor a szekunderfluoreszcencia hatása mennyire csökkenthető le [4, 6, 7]. Az általános bevezető érintette ezen vizsgálat összes tudományos előzményét. A kísérleti eszköz összeállítását az tette lehetővé, hogy az intézetben épült transzverzálisan gerjesztett atmoszférikus nyomású nitrogén-lézer, továbbá rendelkezésre álltak a gyors diódák és oszcilloszkópok.

C. Bikromofor molekulák vizsgálata. A lézerfestékek érdekes csoportját alkotják az ún. bikromatikus vegyületek, melyekben a két molekula részt $-CH_2-$ lánc kapcsolja össze. A donor molekula emissziós spektruma az akceptor molekula abszorpciós sávjában fekszik, ami a donor abszorpciós sávjában történő gerjesztés esetén gyors energiaátadáshoz vezet, és csak az akceptor fluoreszcencia spektruma jelenik meg. A vizsgált vegyületeket W. Lüttke irányításával állították elő a Göttingeni Egyetem Szerves Kémiai Intézetében, és a fluoreszcencia vizsgálatok elvégzésére bocsátották rendelkezésünkre. Ezek a vizsgálatok egy minden részletre kiterjedő, sokkal nagyobb molekulacsoportra vonatkozó munkához kapcsolódtak⁴.

A vizsgált bikromofor vegyületek szerkezeti képlete, és jelölésük:



TST-CH₂-DMP: a donor-rész transz-stilbén (TST), az akceptor dimetil-POPOP (p-fenilén-bis-(5-fenil-4-metil-2-oxazol)),

FBO-CH₂-DFA: a donor-rész fenilbenzoxazol (FBO), az akceptor difenilantracén (DFA),

N-CH₂-A: a donor-rész a naftalin (N), az akceptor az antracén (A).

⁴ Farkas Éva: Intramolekuláris energiatranszfer bikromofor molekulákban, kandidátusi értekezés (1993).

Az egyféle fluoreszkáló molekulát tartalmazó molekulák között lejátszódó elektron-gerjesztési energiaátadási folyamatok kísérletileg és elméletileg is jól feldolgozottak voltak ezen vizsgálatok megkezdésekor. Th. Förster és D.L. Dexter által leírt elméletek arra az estre vonatkoznak, amikor a molekulák közötti csatolás nagyon gyenge, amikor az átadási folyamatban résztvevő molekulák megtartják egyedi tulajdonságaikat, pl. az abszorpciós spektrumuk nem változik meg lényegesen⁵.

A bikromofor molekula ($D-X-A$) két fluoreszkáló festék (D = donor és A = akceptor) $-X-$ telített láncsal való összekapcsolásával keletkezik. Ezekben a molekulákban az energiaátadás a donor gerjesztését követően $D^*-X-A \rightarrow D-X-A^*$ típusú. A kezdeti vizsgálatok után a bikromoforok kutatásának legfőbb célja a donor és akceptor részek távolságának és helyzetének meghatározása volt. Továbbá az $-X-$ lánc hosszának változtatásával arra keresték a választ, hogy az intramolekuláris energiaátadás milyen mechanizmussal írható le.

Az energia transzfer formálisan mondva, a donor emissziós és az akceptor abszorpciós oszcillátora között jön létre. A fluoreszkáló molekulára jellemző határpolarizációs fokból meghatározható ezen oszcillátorok közötti szög⁶. A p_0 határpolarizációs fok a fluoreszcencia polarizációs foknak az oldat viszkozitásától való függéséből, vagy a poláros fluoreszcencia csillapodási idejének méréséből határozható meg. Az első esetben a Perrin-Ljovsin összefüggés használható, mely szerint :

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left[\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right] \left[1 + \frac{kT\tau}{V\eta} \right],$$

ahol k a Boltzmann- állandó, T az abszolút hőmérséklet, τ a fluoreszcencia csillapodási ideje, V a molekula térfogata a szolvátburokkal együtt, η az oldat viszkozitása⁷. Lineárisan poláros gerjesztés esetében, amikor a gerjesztő fény elektromos vektora merőleges a gerjesztés és a megfigyelés iránya által meghatározott síkra, akkor a fluo-

⁵ Th. Förster: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (1951); D.L. Dexter: J. Chem. Phys., **21**, 836 (1953).

⁶ R. Memming: Z. für Phys. Chem., **28**, 168 (1961); A. Jablonszki: Acta Phys. Polon., **28**, 717 (1965).

⁷ F. Perrin: J. Phys. Radium, **5**, 497 (1934); **7**, 1 (1936).

reszcencia fény párhuzamos, merőleges és a gerjesztő fény elektromos vektorával 55°-os (-pontosabban, ahol $\cos^2\gamma=1/3$) szöget bezáró irányban polarizált komponenseinek intenzitásai időben a következőképpen írhatók le⁸:

$$I_p(t) = I_0 [1 + 2r(t)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

$$I_m(t) = I_0 [1 - r(t)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

$$I_{55^\circ}(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

ahol $r(t) = r_0 \exp(-t/\varphi)$ a fluoreszcencia anizotrópiája, r_0 a határanizotrópia, φ a rotációs relaxációs idő, I_0 pedig a lumineszcencia intenzitással arányos mennyiség.

Ha ismert külön-külön a kromofor részekhez tartozó abszorpciós és emissziós oszcillátorok iránya, akkor becsülhető a kromofor részek molekulán belüli helyzete.

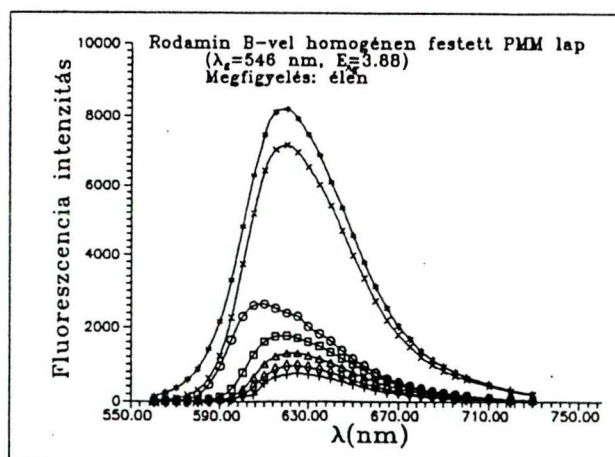
A polarizációs fok mérése során figyelembe vettük E.D.Cehelnik és munkatársai⁹ által leírt hibaforrásokat, melyek a fluoreszcencia intenzitás mérésekben rejlenek. Leírták, hogy a mért fluoreszcencia intenzitást jelentősen befolyásolja a vizsgálat alatt lévő anyag emissziós anizotrópiája, a megfigyelés iránya, a gerjesztő fény polarizáció foka, továbbá a detektáló rendszer érzékenységeinek polarizációtól való függése. Méréseiknél tökéletesnek tekinthető polarizációs prizmákat használtak. Az általunk használt Perkin Elmer 44A spektrométer gyárilag polarizációs szűrővel volt felszerelve. Mivel a polarizációs szűrők transzmissziója a polarizációs irányukra merőleges lineárisan poláros fényre általában nem elhanyagolható - elsősorban a kék hullámhossz-tartományban -, korrekciós eljárást dolgoztunk ki ennek az újabb hibaforrásnak a kiküszöbölésére.

⁸ T. J. Chuang; K.B. Eisenthal: J. Chem. Phys., **57**, 5094 (1972).

⁹ E.D. Cehelnik, K.D. Mielenz and R.A. Velapold: J. Res. Nat. Bur. Stand., **79A**, 1 (1975).

D. A lumineszcens napkoncentrátor vékony 1-6 mm vastagságú, 1-2 m² felületű átlátszó hordozó anyagból készült lap, melybe a napsugárzást elnyelő majd fluoreszcencia formájában kisugárzó festék van. A hordozó törésmutatója a környezeténél nagyobb, ezért a fluoreszcencia fény nagy része ($n = 1,5$ esetén 72 %-a) a totálreflexió miatt nem léphet ki a lemez határoló felületein, hanem azt az élekre vezeti, és az éleken elhelyezett fényelemek a lumineszcencia sugárzás rájuk eső részét elektromos energiává alakítják át.

A nagyon egyszerű felépítésű napenergia sűrítőnek számos előnye van - nem kell a Nap járásával együtt mozgatni, diffúz fénnel is működik, az elnyelt napfényt a fényelemek nagyobb spektrális érzékenységi tartományába transzformálja. Ennek ellenére nem tudunk jó hatásfokkal működő lumineszcens napkoncentrátorokról. Ennek legfőbb oka az, hogy az ismert jól abszorbeáló festékek abszorpciós és emissziós spektruma jelentősen átfedi egymást, ezért a hosszú úton az élek felé haladó fluoreszcencia fénynek akár 80 %-a is elnyelődik. Az abszorbeálódott fluoreszcencia



2. ábra: Az abszorpció miatt a lapban haladó fluoreszcencia fény spektruma gyorsan változik. A spektrum alatti terület csökkenésével csökken a felhasználható energia. A megfigyelés helyétől 8, 6, 4, 2, 0 cm-re lévő megvilágított sávoktól származó, élen mért spektrális intenzitás-eloszlások; ezek algebrai összege és a homogénen megvilágított lapon mért intenzitás-eloszlás látható az ábrán, a festék rodamin B, $E = 3,86$. (A görbék alatti terület a fenti sorrendben nő.)

újabb gerjesztett molekulákat hoz létre, mely csökkenti a veszteségeket. A kérdés elméleti szempontból nem egyszerű, mert az élen kilépő sugárzás szempontjából nagyon jelentős a reabszorpció és a szekunder, terciér és még magasabb rendű fluoreszcencia.

1983-ban vetődött fel az a gondolat, hogy az 1950-es években kidolgozott szekunderfluoreszcenciára vonatkozó eredmények tovább gondolásával meg lehetne

közelíteni a napkoncentrátorokban lejátszódó folyamatokat. Ehhez alkalmas kiindulópontnak látszottak Agranovich és Konobeev¹⁰, valamint Budó és Ketskeméty számításai. Azonban fontos megjegyezni, hogy amíg a fluoreszcencia jellemzők mérésénél a reabszorpció és a szekunderfluoreszcencia zavaró (, ezért minimalizálendő) volt, addig a napkoncentrátorokban a napfény elnyelése érdekében alkalmazható festékkoncentrációk mellett igen jelentős. Továbbá a felületről reflektálódó lumineszcencia a fluoreszcencia jellemzők mérésénél alkalmazott kis méretű minták esetében elkerülhető és elkerülendő volt, addig itt egy fontos a koncentrátorok hatásfokát javító tényező.

Az elvégzett munkát a következő fázisokra bonthatjuk:

- a) A gerjesztett primer, szekunder, terciér, stb. centrumok együttes $C(r)$ eloszlásfüggvényének meghatározása olyan végtelen kiterjedésű párhuzamos rétegben, amelynél a határoló felület nem reflektál (reflexió mentes eset) [24].
- b) $C(r)$ meghatározása a felületi reflexió figyelembevételével, véges méretű minták esetében. Ennél a munkánál a reflexió mentes esetből kell kiindulni, ugyanis a reflexió hatása helyettesíthető a réteg tükröképeiből álló látszólagos rétegeknek a kollektorhoz vételével [32].

A problémára adható numerikus megoldás nem egyszerű. A kezdeti időszakban végeztem ilyen számításokat, majd a megszerzett tapasztalataim átadása után a feladat számítástechnikai megvalósításában nem vettem részt.

A probléma elméleti leírása mellett nagy gondot fordítottunk arra, hogy a számított eloszlásfüggvények helyességéről a számítás minden fázisában meggyőződjünk. Ehhez két jelentősebb kísérletet terveztünk meg [33,36], az elsőt részletebben az új eredményeim között fogom ismertetni.

A kiszámolható eloszlásfüggvények és a közvetlenül mérhető mennyiségek a következőképpen kapcsolhatók össze: legyen $C(z)$ csak a határoló felülettől mért

¹⁰V.M. Agranovich, I.V. Konobeev: Opt. and Spectr., 6, 648 (1959); Opt. and Spectr., 11, 369 (1961)

távolságtól függő gerjesztett molekulásűrűséget leíró függvény. A rétegből a gerjesztés irányába, merőlegesen kilépő lumineszcencia fény fotonsűrűsége:

$$B(\nu_m) = \frac{1}{4\pi\tau} \cdot f_q(\nu_m) \int_0^d C(z) e^{-k(\nu_m)z} dz,$$

ahol pedig az abszorpció elhanyagolható:

$$B(\nu_m) = \frac{1}{4\pi\tau} \cdot f(\nu_m) \cdot D,$$

ahol D az egységnyi felület alatt lévő összes gerjesztett molekulák száma. A számítások azt mutatják, hogy az egységnyi felület alatt lévő primer, szekunder, terciér... gerjesztett molekulák $D^{(1)}$, $D^{(2)}$, $D^{(3)}$... száma jó közelítéssel mértani sorozatot alkot, ezért:

$$D \approx D^{(1)}(1 - D^{(2)}/D^{(1)})^{-1}.$$

Merőlegesen, élen történő megfigyelés esetében figyelembe kell venni azt is, hogy a $C(z)dV$ számú gerjesztett molekulából kisugárzott fluoreszcencia fény a réteg alakjától függően különböző utakon jut el az élekig. Az élek egy részén elhelyezhető tükröző réteg szintén megváltoztatja a kilépő fény intenzitását [36].

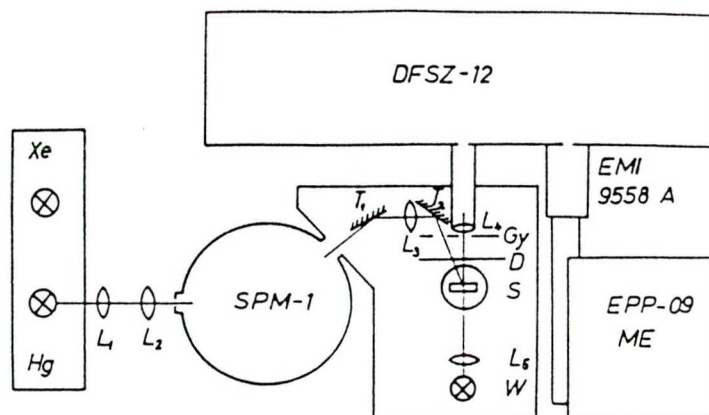
E. Bőrön, helyileg alkalmazott dimethindene maleata-nak ultraibolya fénnel (UV-B-vel) szemben kifejtett védőhatását összehasonlítottuk az uv-ben mérhető abszorpciós színekével. A dimethindene maleata-ot (DMI) gyógyszeres kezeléseknél használják, betegségek bőrön kialakuló tüneteinek (pl. csalánkiütés) csökkentésére. Korábban ödéma csökkentő hatását is kimutatták.

II. A vizsgálatok módszerei

A. Vizsgálataink során oldószerként szobahőmérsékleten is szilárd közeget, polivinilalkoholt (PVA) használtunk, melyben eritrozín B, illetve eozin Y festékeket oldottunk. Néhány esetben pedig polimetilmetakrilát, glicerín és a 77 K-re optikailag homogénen lehűthető EPA (izopentán, éter és alkohol megfelelő arányú keveréke) volt az oldószer. Az oldott oxigén mennyiségének csökkentésére a glicerines oldatokon nitrogént áramoltattunk át.

Az abszorpciós spektrumokat szobahőmérsékleten és ennél magasabb hőmérsékleten Optica Milano CF 4DR, és Opton PMQ3 spektrofotométerrel mértük, 77 K-en külön eljárást kellett alkalmazni (látható a spektrofluoriméter elrendezési rajzán), mert a dewar egyik készülékben sem volt elhelyezhető.

A lumineszcencia spektrumok mérésére egy spektrofluorimétert állítottunk össze, melynek fontosabb elemei gyári készülékek voltak.



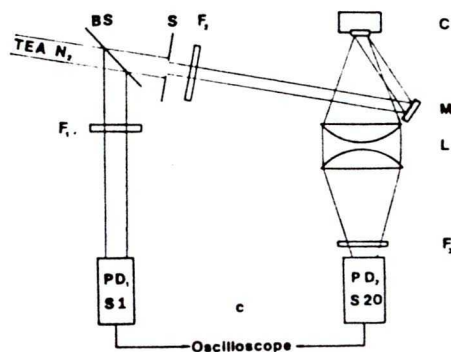
3. ábra: Emissziós spektrumok és (77 K-en) abszorpciós spektrum mérésére alkalmazott kísérleti elrendezés, az utóbbi esetben a W wolfram lámpa volt a fényforrás; Hg- 500 W-os Hg -lámpa, Xe- 450 W-os Xe-lámpa, SPM-1 és DFSZ-12 monokromátorok, EMI 9558A fotoelektronsokszorozó, D- forgó korong, Gy-fénygyengítő szűrő.

A foszforeszcencia csillapodási idő mérésére alkalmas készüléket az emisszió méréshez használt berendezés átalakításával nyertünk, a Xe, ill. Hg gerjesztő fényforrás helyére ekkor villanólámpa került. Ugyancsak végeztünk méréseket a csillapodási időre

a JATE Biofizikai Tanszékén megépített nitrogénlézerrel működő készülékkel, melyet egy hangolható festéklézerrel egészítettünk ki, hogy változtatni tudjuk a λ_g -t.

B. Összeállítottunk egy impulzus-fluorimétert[4], mely egy 1 ns félértékszélességű, 337,1 nm hullámhosszon működő TEA N_2 -lézert tartalmazott. A gerjesztés és a megfigyelés iránya közel antiparalell volt.

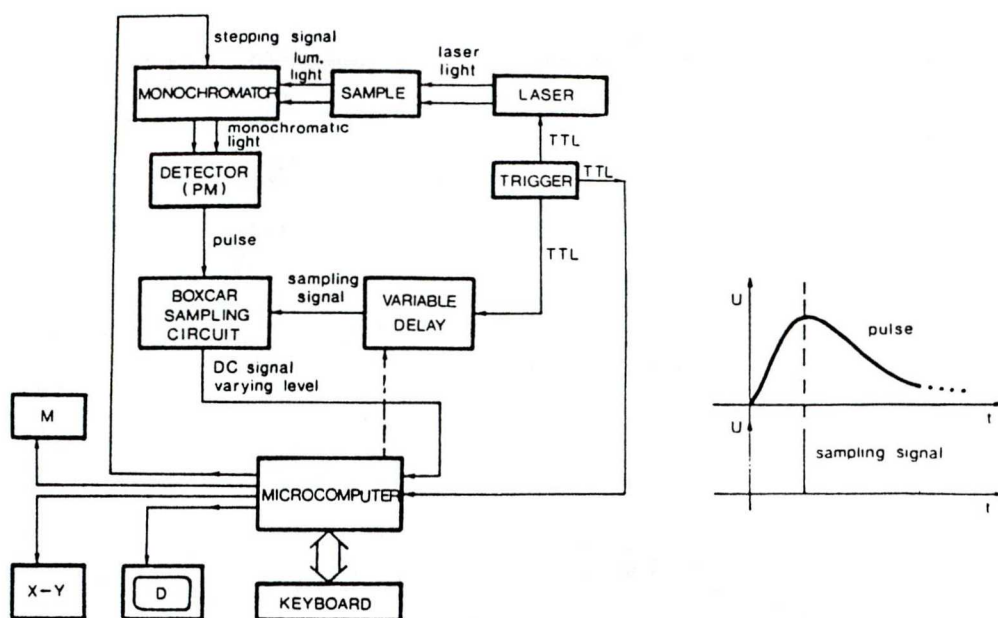
4. ábra: Az impulzus-fluoriméter felépítése



Az emittált fény leképezés után egy 0,1 ns felfutási idejű fotodiódára jutott, mely egy valós idejű, vagy egy mintavevő oszcilloszkóphoz csatlakozott. Az oszcilloszkópok időfelbontása 0,4 ns, illetve 0,2 ns volt.

C. A bikromoforok, és komponenseik abszorpciós spektrumainak felvételéhez Opton PMQ3 spektrofotométert használtunk.

A fluoreszcencia és polarizált spektrumok megfigyelésére egy lézer gerjesztésű impulzusüzemű spektrofluorimétert építettünk. A készülék gerjesztő forrása egy alacsonynyomású nitrogénlézer, mely 337,1 nm hullámhosszon, 25 Hz ismétlődési frekvenciával működik, az impulzus félértékszélessége 6 ns. A gerjesztés és a megfigyelés iránya általában merőleges, ami a szórt fény csekély volta miatt előnyös, és az alkalmazott kicsiny koncentrációk miatt reabszorpcióból származó hibát sem okoz. A fluoreszcencia fényt spektrálisan egy 1302 vonal/mm-es karcolszámú rácsot tartalmazó, autókollimációs rendszerű SPM-2-es monokromátor bontja fel, a bontott fény egy EMI 9558 QB fotoelektronsokszorozóra jut. Ebből a jelből erősítés után a mintavevő áramkör mintát vesz. A jel A/D konverteren keresztül jut a számítógépbe.



5. ábra: Az impulzus üzemű spektrofluoriméter elvi felépítése

A számítógép az adatgyűjtés mellett vezérli a monokromátor hullámhosszdoobját forgató léptetőmotort is, és az előre megadott paraméterek mellett (hullámhossz-tartomány, mintavételek száma) a mérést vezérli.

A készülék építésénél különös gondot fordítottunk arra, hogy a hullámhossz beállítás kielégítő pontosságú legyen. A hullámhossz beállításának hibája 0,1 nm-nél a teljes méréstartományban kisebb.

A gerjesztő fényimpulzusok energia ingadozása kb. 10 %, de 50-es mintavételszám mellett egy spektrum felvételéhez szükséges időre vonatkozó átlagos ingadozása 1 %.

Bár a fotoelektronsokszorozó jele szigorúan arányos a beérkező fény intenzitásával, ezen jel erősítése és konvertálása a lineáritástól való eltérést eredményez, ami elsősorban a kis intenzitásoknál válik jelentőssé. Ismert denzitású szűrősorozat alkalmazásával meghatároztuk a válaszjelet az intenzitás függvényében és az ebből származó korrekció is része lett a mérőprogramnak. A fluoriméter spektrális érzékenységét stacionárius és impulzus üzemben is meghatároztuk. Stacionárius üzemmódban - az erősítő kiiktatása után - egy 2850 K színhőmérsékletű Osram

lámpával világítottuk meg a mintatartóba helyezett MgO-al bevont felületet. A fotoáramot közvetlenül mértük. Impulzus üzemmódban a standardként ajánlott kininszulfát oldatot használtuk. A két módszerrel mért spektrális érzékenység értékek a közös hullámhossz tartományban 5 % pontossággal megegyeztek, a mérőprogramba beépített érzékenységi függvény a teljes spektrumtartományban meghatározható stacionárius üzemben mértből származik.

A detektorrendszer spektrális érzékenysége erősen függ a megfigyelt fény polarizációjától. Azon mintáknál, ahol a rotációs relaxációs idő nem elég rövid a mintavétel késleltetési idejéhez képest, ott a lineárisan poláros gerjesztő fény rezgési síkjának alkalmas megválasztásával kell biztosítani, hogy a megfigyelésre polarizálatlan fény jusson.

A spektrofluoriméter mérési eredményként a készülék spektrális érzékenységére korrigált spektrumot ad.

Az oldatok fluoreszcenciájának abszolút kvantumhatásfokát a ZFM 4 fluoreszcencia feltétell, xenon fényforrással kiegészített Opton PMQ3 spektrofotométerrel mértük. Egy-egy monokromátor biztosította a monokromatikus gerjesztést és megfigyelést, a megfigyelés iránya a gerjesztés irányára merőleges volt. A mérést Weber-Teale-féle módszerrel végeztük¹¹.

Az oldatok fluoreszcenciájának spektrális kvantumhatásfokát Perkin Elmer MPF 44A spektrofotométerrel mértük, kvantumszámlálóként rodamin B oldatot használtunk.

A fluoreszcencia csillapodási idejét a tanszéken összeállított impulzus fluoriméterrel végeztük¹². A gerjesztő forrás egy 1,1 ns félérték szélességű 337,1 nm-en működő TEA nitrogénlézer volt. A gerjesztő oldalon Glan-Thomson-polarizátor, a megfigyelő oldalon polarizációs szűrő volt elhelyezve, hogy a poláros lumineszcencia megfelelő eseteit mérni lehessen.

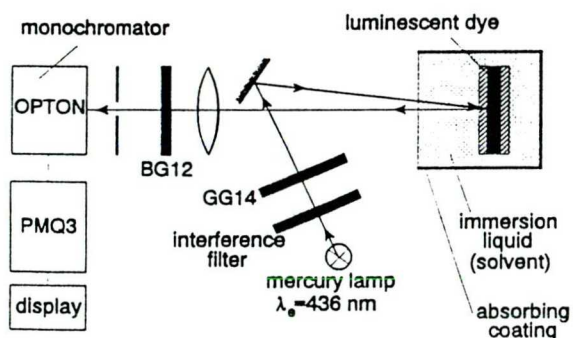
A fluoreszcencia polarizációs spektrumait Perkin Elmer MPF 44A fluoreszcencia spektrométerrel mértük. A reflexióból eredő hibák csökkentésére az oldatot tartalmazó

¹¹G. Weber, F.W.J. Teale: Trans. Faraday Soc., **53**, 646-655 (1957); J.N. Demas, D.A. Crosby: J.Phys. Chem., **75**, 991-1024 (1971)

¹²Zs. Farkas, É. Farkas, I. Ketskeméty, J. Hebling, G. Kovács, G. Szabó: J. Lumin., **35**, 207 (1986)

küvettát egy nagyobb vízzel töltött küvettába helyeztük, és ezt tettük a temperálható tartóba. A szekunderfluoreszcencia depolarizáló hatásának kiküszöbölésére kicsiny koncentrációt választottunk. A mérésnél a Perkin Elmer MPF 44A-hoz tartozó polarizációs szűrőket használtuk. A készüléket polarizációs méréshez hitelesítettük, és korrekciós eljárást dolgoztunk ki (lásd III. 9. pont) a polarizációs szűrőkből eredő hiba kiküszöbölésére [13, 14].

D. Mérési eljárást dolgoztunk ki arra, hogy a reflektáló felülettel határolt rétegre vonatkozó elméleti számításokat ellenőrizni tudjuk. Ezzel a méréssel közvetlenül mérni tudtuk a reflexiónak a gerjesztett molekulák sűrűségére gyakorolt hatását. Kísérletileg megszüntethető a reflexió, ha a mintát vele azonos törésmutatójú ún. immerziós folyadékba merítjük. Ha a gerjesztő fény intenzitása eközben ismert arányban változik, akkor kiszámítható a reflexiós és reflexió mentes esetben megfigyelt fluoreszcencia intenzitás változásából a gerjesztett molekulák számának változása. A vizsgálandó mintákat oldat formájában készítettük el, hogy a koncentrációt változtatni tudjuk, az oldószert pedig immerziós folyadékként használtuk. A gyakorlati megvalósításnál azonban mind a minta felületére érkező gerjesztő fény, mind a megfigyelt fluoreszcencia intenzitás változik a közbeiktatott felületeken való reflexió miatt és a töréseknél bekövetkező térszög változások miatt. A mérést vékony üveglapokból ragasztott küvettákkal végeztük, ami növelte a tekintetbe veendő felületek számát, és csökkentette a megvalósuló reflexiók számát.



6. ábra: Kísérleti elrendezés a reflexiós és a reflexió mentes eset összehasonlítására. A reflexiós mérésnél eltávolítottuk az immerziós folyadékot tartalmazó tartályt. A megfigyelt lumineszcencia fény intenzitása arányos az egységnyi felület alatt lévő gerjesztett molekulák számával. A megfigyelés hullámhossza 600 nm volt.

A méréseket rodamin 6G alkoholos és fluoreszcein vizes oldatával végeztük el, a rétegvastagság 1,3 mm, a minta átmérője 7 cm volt. A megfigyelés a minta felületére merőlegesen történt, a gerjesztés iránya a merőlegessel 10° -os szöget zárt be.

E. A DMI vizes oldatainak extinkciós spektrumát Shimadzu UV-2101 spektrométerrel mértem.

A kísérleteknél a DMI hatásosságára abból lehetett következtetni, hogy milyen mértékben csökken az UV-fény által indukált erythema. Ennek lényege az, hogy a patkány vérébe a vizsgálat során NaCl -oldatban evans blue -t juttatnak, mely hatására erythema esetén a bőr kék elszíneződést mutat. A szőrtelenített bőrfelület be volt fedve egy rugalmas ragasztóanyaggal, amelyen két ablak úgy volt elhelyezve, hogy azok szimmetrikusan a patkány hátának két oldalára essenek. Az egyik oldalon a DMI gélben elkeverve, a másik oldalon DMI-t nem tartalmazó gél volt felkenve. Az erythema indukálását a bőrfelületnek egy 400 W-os higany-gőz lámpa UV-fényével való 10 percig tartó besugárzása jelentette, eközben a kísérleti állat el volt altatva. A kísérlet szempontjából a lámpa által kibocsátott fény legjelentősebb része a 296.7- 313.1 nm-es tartományba esett, a 280 nm -nél rövidebb hullámhosszú sugárzás ki volt szűrve, a DMI-nek 320 nm fölött pedig elhanyagolható az abszorpciója. A bőrre felvitt gélben egységnyi felületre jutó DMI mennyisége közelítőleg megfelelt az extinkció mérésekor használt mintáénak.

III. Új tudományos eredmények

A.

1. Az eritrozín B szilárd oldatánál a prompt fluoreszcenciát (F) ms-os csillapodási idejű sugárzás követi: mély hőmérsékleten (77 K-en) egyetlen sáv, a foszforeszcencia spektrum (Ph) figyelhető meg, mely a F-nál kisebb energiájú sugárzás, szobahőmérsékleten ezen kívül megjelenik még a prompt fluoreszcenciával azonos helyen a késleltetett fluoreszcencia (DF) is [1].

A fő abszorpciós sávban történő gerjesztést követően az eritrozín B nagy átmeneti valószínűséggel a T_1 triplett állapotba kerül, ahonnan termikus aktivációval jut az S_1 gerjesztett szingulett állapotba, és ezt követi a késleltetett fluoreszcencia. Az aktivációs energia értéke: $E = 4 \cdot 10^{-20}$ J [5].

2. Kimutattuk, hogy a ms-os csillapodási idejű lumineszcencia spektrumok maximumhelye erősen függ a T hőmérséklettől és a gerjesztő fény λ_g hullámhosszától, miközben a spektrum alakja nem változik lényegesen. A λ_g -függés, az EERS jelensége a Kasha-szabály megsértését jelenti. A λ_g -függést több oldószer esetén is ellenőriztük, eltolódás csak a $\lambda_g > \lambda_0$ esetében volt megfigyelhető, és mértéke monoton növekedett λ_g növekedésével. λ_0 nem mutat T-függést, mindkét sávra azonos és értéke a tiszta elektronátmenethez köthető [1,2,5].

3. A. Rubinov és munkatársai (D 41), valamint T. Azumi és munkatársai (D 20, 25) által - a fluoreszcencia anomális viselkedésének értelmezésére - leírt modell hosszú élettartamú sugárzásra való általánosításával értelmezhetők a 2. pontban leírt jelenségek [3,5].

A modell leglényegesebb eleme az, hogy az oldószer molekulák, melyek a festék-molekulát körülveszik, azzal egy egységet ún. "elemi cellát" alkotnak, melyen belül



relaxációs folyamatok jöhetnek létre a gerjesztést, illetve az emissziót követően. A relaxációs folyamatok sebessége erősen T-függő.

A teljes fluoreszcencia és foszforeszcencia spektrum sok olyan spektrumból áll, melyek a környezetükben különböző elemi állapotokhoz, "elemi cellához" rendelhetők. Ha a gerjesztés hullámhossza rövid, akkor minden elemi cella gerjesztődik. Egy bizonyos határon túl növelve λ_g értékét, az elemi celláknak csak egy része gerjesztődik, így az eredő teljes emissziónak a rövidebb hullámhosszú része fokozatosan eltűnik. Ami az intenzitás csökkenést figyelmen kívül hagyva, valóban leírható vörös eltolódásként.

Ha felmelegítéssel lecsökkentjük a τ_r reorientációs relaxációs időt (ami alatt a cellában az oldószer molekulák a festékmolekula új energia állapotának megfelelően rendeződnek), akkor a triplett állapot élettartama elegendően nagy, hogy a késleltetett sugárzást megelőzze a molekula környezetének reorientációjával létrejövő új egyensúlyi állapot kialakulása.

Meghatároztuk τ_r -et és az $f=\tau_r/\tau_{ph}$ faktort, ahol τ_{ph} a foszforeszcencia csillapodási ideje. A 298-348 K hőmérséklet tartományban f -re 3-0,3 érték adódott. A fluoreszcencia csillapodási ideje τ_r -nél több nagyságrenddel kisebb, így csak akkor lehet számottevő a reorientáció, ha a gerjesztést követően triplett állapotban is volt a molekula.

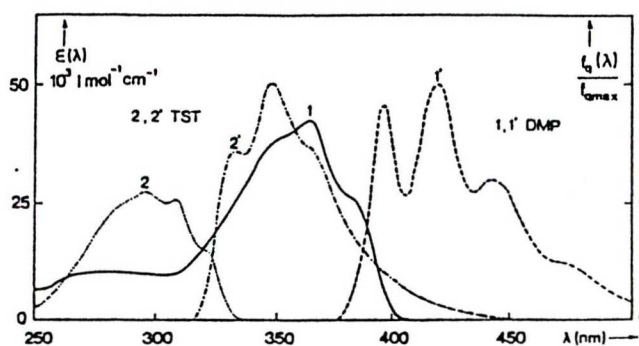
B.

4. Széles koncentráció tartományban tanulmányoztuk a rodamin 6G metanolos oldatának fluoreszcencia lecsengését [7] a rétegvastagság függvényében, az általunk összeállított impulzus-fluoriméterrel. A mért τ' csillapodási idők nagy eltérést mutattak a c koncentráció és az l rétegvastagság szorzatának függvényében, mely eltérések oka a szekunderfluoreszcencia jelenléte. Javasoltunk egy kísérletsort, mellyel megmutatható a szekunderfluoreszcencia hatása, és a belőle eredő hiba mértéke. A mérési hiba 6 % alá

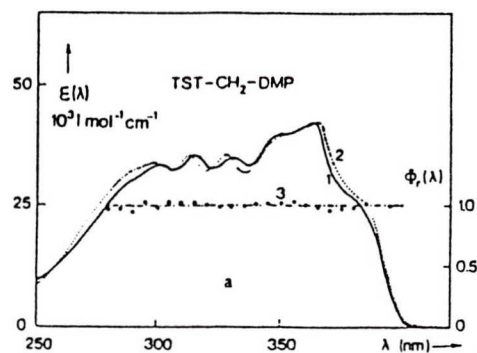
csökken, ha a $\tau' - \gamma_{\max} (= 2,3 \cdot \epsilon_{\max} c l)$ függvényből $\gamma_{\max} \rightarrow 0$ értékre extrapolálunk. A rodamin 6G metanos oldatának csillapodási idejére $4,1 \pm 0,1$ ns adódott.

C.

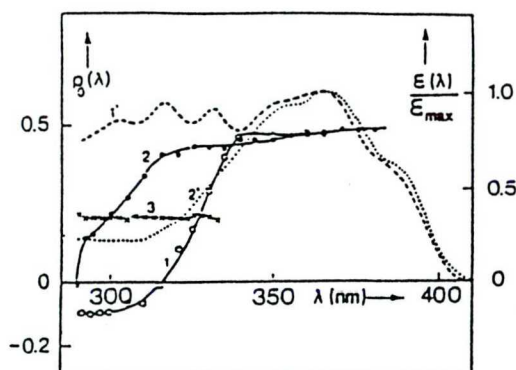
5. Meghatároztuk a vizsgálat tárgyát képező lézerfestékeknek, és komponenseiknek abszorpciós, emissziós spektrumát, fluoreszcenciájuk spektrális kvantumhatásfokát, valamint polarizációs spektrumukat [9,13,21].



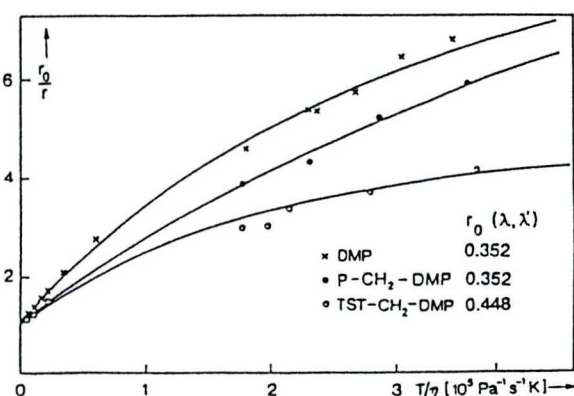
7. ábra: 1 és 1' a DMP, 2, 2' a TST abszorpciós és fluoreszcencia spektrumai



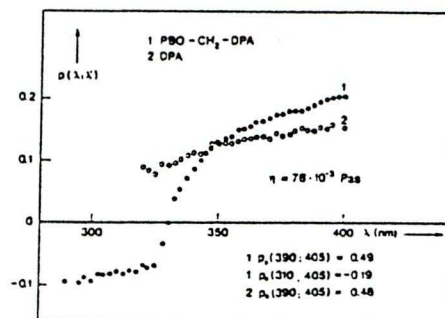
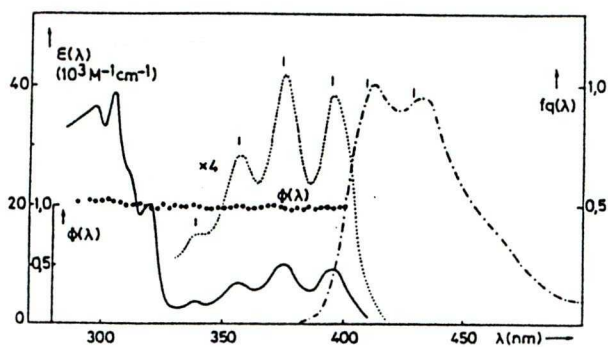
8. ábra: 1 a TST-CH₂-DMP absz. spektruma, 2 a komponensek abszorpciójának összege, 3 a fluoreszcencia relatív kvantumhatásfoka



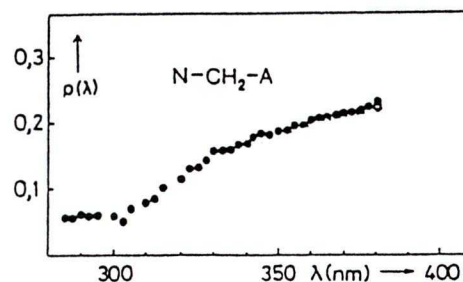
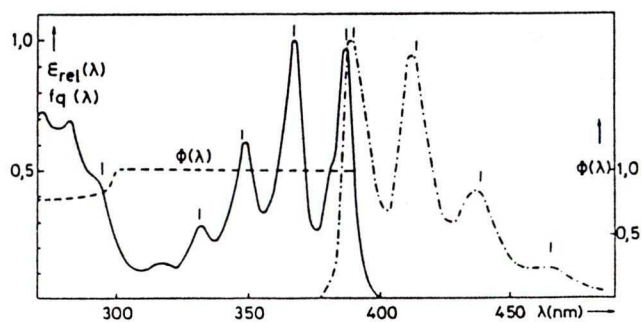
9. ábra: 1 a TST-CH₂-DMP, 2 a DMP határpolarizációs spektruma, 3 a TST polarizációs spektruma, 1' a TST-CH₂-DMP absz. sp.



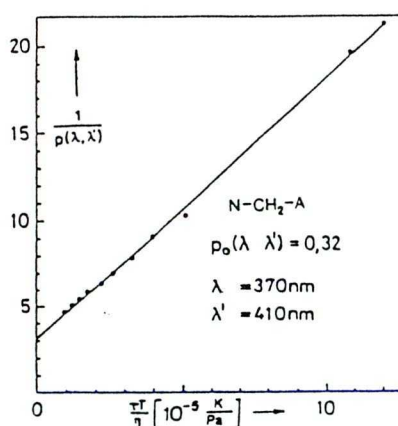
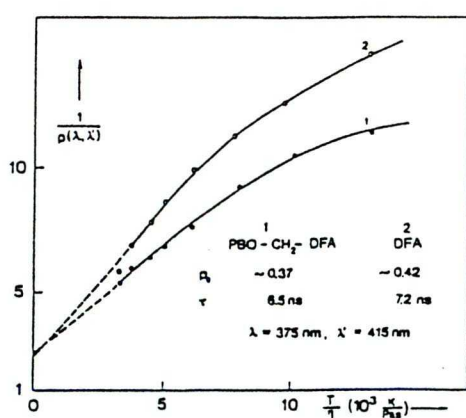
10. ábra: Az anizotrópia a T/η függvényében



11. ábra: Az FBO-CH₂-DFA abszorpció, emisszió, relatív fluoreszcencia kvantum-hatásfok és polarizációs spektrumai



12. ábra: Az N-CH₂-A normált abszorpció, emisszió, relatív fluoreszcencia kvantum-hatásfok és polarizációs spektrumai



13. ábra: Az FBO-CH₂-DFA és az N-CH₂-A $1/p-T\tau/\eta$ függvényei

A vizsgált bikromoforok abszorpciós spektrumai, bár megfigyelhető a vibrációs sávok kismértékű eltolódása és elmosódása, additív módon tevődnek össze a komponenseik spektrumából, azaz a két molekularész független abszorbeáló rendszernek tekinthető. A bikromofor molekula fluoreszcencia spektruma az akceptor-rész fluoreszcencia spektrumával lényegében megegyezik. Így a molekulák megfelelő távolsága mellett hatásos energiatranszfer jöhet létre, még akkor is, ha a donor hatásfoka és a csillapodási ideje (pl. TST-CH₂-DMP-nél) kicsi. A donor fluoreszcenciája nem figyelhető meg, intenzitása biztosan kisebb az akceptor fluoreszcenciájának 1 %-nál.

A relatív kvantumhatásfoknak a gerjesztő hullámhossztól való függetlensége (a TST-CH₂-DMP és az FBO-CH₂-DFA esetében) azt mutatja, hogy az energiaátadás a donorról az akceptorra közel egységnyi hatásfokkal történik. Az N-CH₂-A vegyületnél a hatásfok csökkenése figyelhető meg a naftalin sávjában történő gerjesztéskor, az energiaátadás hatásfoka ebben a hullámhossztartományban 0,8 körüli.

6. A Perrin-Ljovsin összefüggés alapján számított rotációs relaxációs idők igen jól egyeznek a csillapodási görbékből számítottakkal az antracén vegyületek esetén (a táblázatban ϕ és ϕ_p), értéke a FBO-CH₂-DFA-nál közel kétszer akkora, mint a DFA-nál, jól mutatva a molekula térfogatának növekedését. Egyszerű arányosság a két mennyiség között biztosan nincs, mivel a molekulák biztosan nem gömbszerűek [21].

Anyag	Oldó-szer	Hőmérséklet t [°C]	Viszkozitás η [mPas]	τ [ns]	ϕ [ns]	ϕ_p [ns]	r_0
DFA	1	12,7	82,1	5,9	2,6	2,7	0,30
		28,0	35,8	5,9	1,2	1,2	
FBO-CH ₂ -DFA	1	12,7	82,1	7,0	4,6	5,0	0,14
		28,0	35,8	7,3	2,2	2,2	
N-CH ₂ -A	2	11,0	220,1	7,2	10,9	15,0	0,35
		28,0	70,1	6,9	2,1	4,4	

1 - 10% ciklohexán és 90% parafinolaj; 2 - 25% metanol és 75% glicerin

7. A polarizációs fok hőmérséklet és viszkozitás függéséből meghatároztuk a határpolarizáció, határanizotrópia értékeket [13,21]. A polarizációs spektrumok

felhasználásával, a határpolarizáció-fok ismeretében meghatároztuk az abszorpciós és emissziós oszcillátorok által bezárt szögeket, amiből megállapítható volt, hogy:

- TST-CH₂-DMP estén a donor-rész emissziós és az akceptor-rész abszorpciós oszcillátora által bezárt szög $71^\circ \pm 5$,
- FBO-CH₂-DFA estén az FBO donor-rész abszorpciós oszcillátora 80° körüli szöget zár be az akceptor emissziós oszcillátorával,
- N-CH₂-A vegyületben a donor abszorpciós oszcillátora az akceptor emissziós oszcillátorával bezárt szöge kisebb 20° -nál.

8. Förster-féle dipól-dipól kölcsönhatást feltételezve kiszámítottuk az R_0 kritikus távolságot, illetve a k_{DA} energiaátadási gyakoriság értékét a molekulaszerkezet alapján feltételezhető legnagyobb donor-akceptor távolság esetére [21].

Anyag	R_0 [nm]	R [nm]	k_{DA} [s ⁻¹]	ϕ_{DA}
TST-CH ₂ -DMP	3,0	0,8-1,0	$1 \cdot 10^{13}$	>0,98
FBO-CH ₂ -DFA	2,45	<1,2	$>5 \cdot 10^{10}$	>0,98
N-CH ₂ -A	2,5	<0,8	$>1 \cdot 10^{10}$	>0,998

Az első két vegyületnél a számított ϕ_{DA} jól egyezik a mért energiaátadási hatásfokkal, így ez energiaátadás lehet Förster típusú is. Az N-CH₂-A-nál a donor energiája csak részben adódik át az akceptorra, a mért hatásfok 0,8 körüli érték. Ez alapján az energiaátadási gyakoriság $6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, ami lényegesen kisebb, mint a fenti érték. Ennek alapján biztosan állítható, hogy Förster-féle összefüggéssel nem írható le az energiaátadás folyamata az utóbbi esetben.

9. Olyan korrekciós eljárást dolgoztunk ki a polarizációs fok és az emissziós anizotrópia mérésére, mely figyelembe veszi a fluoriméter hibaforrásait, különös tekintettel a polarizációs szűrők hibájából eredőkre. Ezzel a mért mennyiségek tudományos következtetések alapjául szolgálhatnak [10].

A probléma gyökere abban rejlik, hogy a polarizációs szűrők transzmissziója a polarizációs irányukra merőleges elektromos térerősségű lineárisan poláros fényre

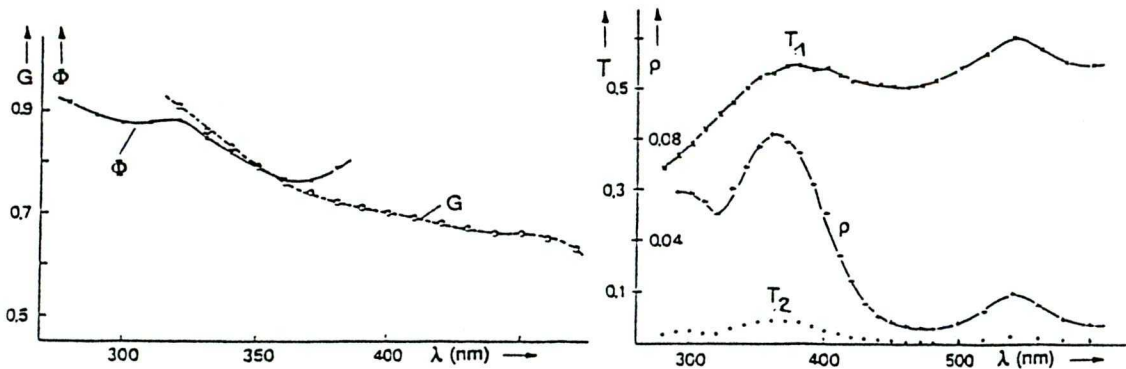
általában nem elhanyagolható, ezért mind a gerjesztő fény, mind a detektor által megfigyelt lumineszcencia fény csak részben poláros.

A polarizációs mérésekhez hitelesítettük a Perkin Elmer MPF 44A fluorimétert, meghatároztuk a megfigyelő oldali monokromátor-detektor résznek a gerjesztő és a megfigyelés iránya által meghatározott síkra merőleges és azzal párhuzamos elektromos vektorú fényre vonatkozó érzékenységeinek G hányadosát, a polarizációs szűrőknek polarizált fényre - a polarizációs irányukkal párhuzamos, illetve az arra merőleges irányra - vonatkozó transzmisszióját T_1 -t és T_2 -t, és ezek $\rho = \frac{T_1}{T_2}$ hányadosát, továbbá

F -t, ami a gerjesztő fény polarizációs arányát jellemzi. Amint azt [10]-ben megmutattuk a fluoreszcencia emissziós anizotrópiája és a polarizációs foka a következő összefüggésekből számítható ki, ha a gerjesztő oldalon a polaroid polarizációs iránya vertikális:

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

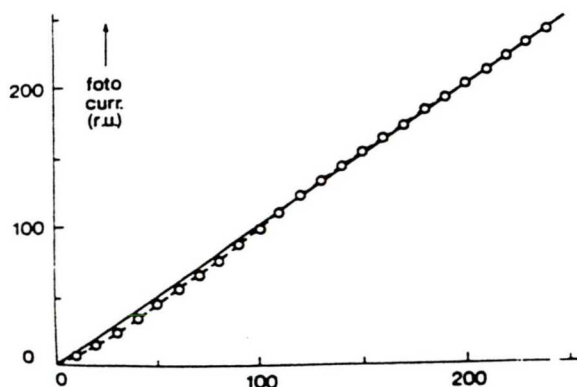
ahol x a megfigyelő oldali polarizátor vertikális és horizontális állásánál mért fluoreszcencia intenzitások hányadosa, továbbá a Φ -re teljesül, hogy $3\Phi = 2(2F-1)/(F+1)-1$.



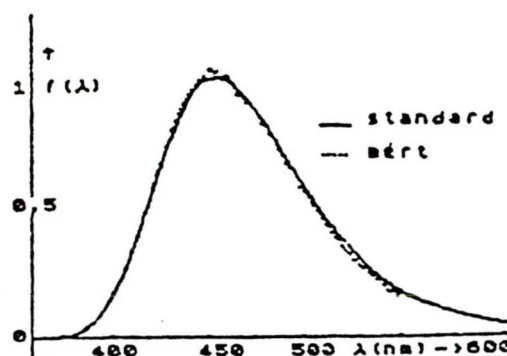
14. ábra: A Perkin Elmer MPF 44A, és polarizációs szűrőjét jellemző függvények

A mért értékektől, a detektor polarizáció függésének figyelembevételével számított és a szűrőktől származó szisztematikus hiba kiküszöbölésével nyert polarizációs fok eltérése meghaladhatja a 30 %-ot is. A korrekció hatására növekszik a polarizációs fok abszolút értékére kapott eredmény.

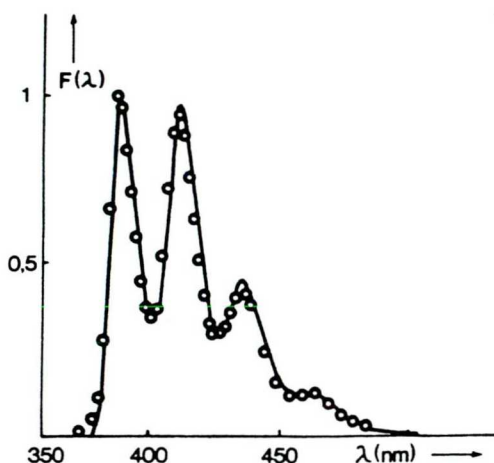
10. Részt vettem egy impulzus fluoriméter építésében (lásd II/ C. rész), amely a mindenre kiterjedő hitelesítési munkánkat követően alkalmas tudományos következtetések alapjául szolgáló fluoreszcencia, és polarizált spektrumok felvételére [16]. A berendezés értékeit mutatja, hogy a készülék válaszeje a fényintenzitásnak lineáris függvénye, a kininsulfát standardként megadott fluoreszcencia spektruma és a készülékünkön mért spektrum jól egyezik, továbbá a naftalin - antracén (N-CH₂-A) bifluorikus festék erősen struktúrált fluoreszcencia spektruma ezen készüléken és stacionárius körülmények között mérve jó egyezést mutat.



15. ábra: A készülék válaszeje a fényintenzitás függvényeként



16. ábra: A kininsulfát standardként megadott fluoreszcencia spektruma és a készülékünkön mért spektrum



17. ábra: A naftalin - antracén (N-CH₂-A) fluoreszcencia spektruma impulzus fluoriméteren és stacionárius körülmények között mérve

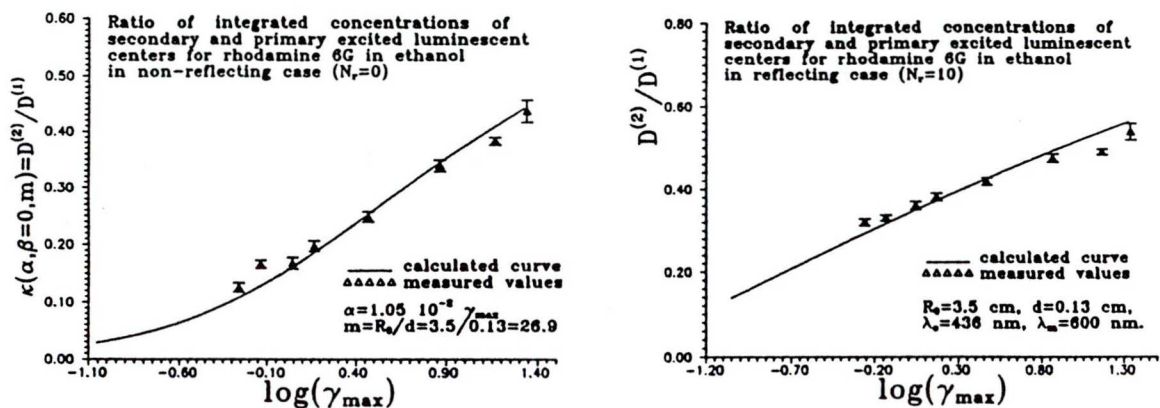
D.

11. Tanulmányoztam a lumineszcens napkoncentrátorokban a stacionárius gerjesztést követő emissziós, reabszorpciós, reemissziós és reflexiós folyamatokat, melyek következtében a nagy felületű, vékony párhuzamos síkokkal határolt lemezben kialakul a gerjesztett állapotban lévő molekulák halmaza, melyet a közvetlenül gerjesztett primer centrumok, a primer centrumokból kilépő fluoreszcencia abszorpiójával gerjesztett szekunder centrumok és magasabb rendben gerjesztett centrumok alkotnak. Fluoreszcencia intenzitás mérésével az egységnyi felület alatt lévő összes gerjesztett molekula D sűrűsége, a centrumsűrűség határozható meg, amelyből kiszámolható a szekunder és primer centrumok centrumsűrűségének aránya.

Részt vettem annak a mérési eljárásnak a kidolgozásában, amely lehetővé tette a Sóti-féle elméleti és numerikus számítások megbízható ellenőrzését [33]. Bár a napkoncentrátorok esetében nem annyira jelentős az az eset, amikor a határoló felületeken nem jön létre semmilyen reflexió, mégis ennek vizsgálata nagyon hasznosnak bizonyult, mert erre visszavezethető volt a reflexióval bíró felülettel határolt lumineszkáló réteg vizsgálata. A kísérlet lényegében a nagy felületű vékony rétegben kialakuló centrumsűrűségeket hasonlítja össze a reflexiós és a reflexió mentes esetben. Kísérletileg megszüntethető a reflexió, ha a mintát vele azonos törésmutatójú ún. immerziós folyadékba merítjük. Ha a gerjesztő fény intenzitása közben ismert arányban változik, akkor kiszámítható a reflexiós és reflexió mentes esetben megfigyelt fluoreszcencia intenzitás változásból a gerjesztett centrumok számának változása, abból pedig a szekunder és primer centrumok centrumsűrűségeinek $D^{(2)}/D^{(1)}$ hányadosa. A vizsgálandó mintákat oldat fomájában készítettük el, hogy a koncentrációt változtatni tudjuk, az oldószert pedig immerziós folyadékként használtuk.

Bebizonyosodott, hogy valóban számottevően növekszik reflektáló határfelület esetén a gerjesztett molekulák száma, amikor az abszorpciós és emissziós szinképek

átfedik egymást. Rodamin 6G esetén 20 %-os a növekedés mértéke. A kísérleti munka alátámasztja az elméleti és a numerikus számítások eredményeit. Ezzel igazoltnak tekintjük a lumineszkáló rétegben kialakuló gerjesztett molekulák eloszlására megfogalmazott állításokat [32]. A kísérleti és elméleti eredmények egyezését jól illusztrálják a rodamin 6G alkoholos oldatára vonatkozó ábrák, mely szerint a kísérleti eredmények nagyon jól egyeznek az elméletileg számított folytonos vonallal jelölt függvénnyel.



18. ábra: A szekunder és primer centrumok centrumsűrűségeinek $D^{(2)}/D^{(1)}$ hányadosa reflexió mentes és reflexiós esetben

Rodamin 6G esetében a szekunder és primer gerjesztett centrumok integrált aránya eléri az 55 %-ot.

E.

12. Megmutattuk, hogy a gyógyászatban használt dimethindene maleate-ot (DMI) bőrön, helyileg alkalmazva, annak az ultraibolya fénnel szemben kettős védő hatása van. Van egy fizikainak nevezhető hatása, mely annak ultraibolya tartományba eső abszorpciójával magyarázható, és van természetesen biológiai hatása mely kifejlődéséhez időre van szükség, és ami a szer bőrrel való lemosása után is megfigyelhető [37].

A helyileg használt DMI fizikai hatását az támasztja alá, hogy amikor a DMI-tartalmú gél felvitele után közvetlenül megtörtént a besugárzás, kisebb (13 %-os)

mértékben ugyan, de megfigyelhető védőhatás, ami a DMI UV-abszorpciójával magyarázható. A biológiai hatást támasztja alá az a jelentős védőhatás-növekedés, mely akkor figyelhető meg, ha a gél felvitele és az erythema indukáció között eltelt időt 0 órától 1-4 órára növeljük, továbbá az, hogy a védőhatás csak részlegesen csökken a gél eltávolítása után.

Kimutattuk, hogy a DMI ultraibolya fénnel történő besugárzással szembeni védőhatása eredményesen (100%-al) fokozható újabb UV-abszorpciót is mutató komponensnek a gélbe vitelével. A nagy számú fahéjsav származék közül a második komponens kiválasztása az abszorpciós spektrum alapján történt [40].

IV. Az eredmények hasznosítása

Vizsgálataim elsősorban alapkutatás jellegűek, felhasználásuk is ehhez kapcsolódik.

A polarizációs szűrőkkel kapcsolatos, a 9. tézispontban leírt korrekciós eljárás hasznos lehet olyan tudományos méréseknél, ahol molekulaszervezeti vizsgálat a cél.

A 10. tézispontban leírt készülék hitelesítési eljárása minta is lehet arra, hogyan tegyünk spektrálisan helyes emissziós színek mérésére alkalmassá egy készüléket.

Stabil, polimerbe ágyazható bikromatikus festék előállítása esetén, a napkollektorokra kidolgozott számítások alapján megtervezhető lesz egy maximális hatásfokkal működő kollektor, és ennek talán már jó lehet az energiatermelő hatásfoka is.

V. PUBLIKÁCIÓK

1. A.N. Rubinov, V.I. Tomin, L. Kozma, B. Német, M. Hilbert: Inhomogeneous spectroscopic broadening of α and β phosphorescence spectra of dyes, *Acta Phys. et Chem., Szeged*, **21**, 11-18 (1975)
2. L. Kozma, B. Német, M. Hilbert: On the characteristics of phosphorescence radiation of organic dye-solutions, *Acta Phys. Polonica*, **A49**, 791-797 (1976)
3. M. Hilbert, B. Német: Effect of solvent reorientation relaxation on the luminescence properties of dyes in rigid matrices, *Acta Phys. et Chem., Szeged*, **24**, 365-370 (1978)
4. K. Szűcs, B. Rácz, B. Német, L. Kozma, I. Sánta, M. Hilbert: Measurement of fluorescence decay by TEA uv nitrogen laser excitation, *Acta Phys. et Chem., Szeged*, **24**, 437-443 (1978)
5. Hilbert M.: Festék molekula és környezete közötti kölcsönhatás tanulmányozása szilárd közegekben a molekuláris lumineszcencia módszereivel, Doktori értekezés, Szeged (1978)
6. Szűcs K., Német B., Kozma L., Hilbert M.: Festékkoldatok lumineszcencia csillapodási idejének mérése impulzus fluoriméterrel, *Lumineszcencia Nyári Iskola, Debrecen* (1978)
7. B. Német, K. Szűcs, M. Hilbert, L. Kozma: Measurement of fluorescence decay of rhodamine 6G solutions by TEA uv N_2 laser excitation, *Acta Phys. et Chem., Szeged*, **25**, 103-108 (1979)
8. Hilbert M., Farkas É.: A fluoreszcencia polarizációs fokának meghatározása, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései, Zalaegerszeg*, 7-11 (1981)
9. Farkas É., Ketskeméty I., Hilbert M.: Intramolekuláris energiaátadás bifluorikus molekulában, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései, Békéscsaba*, 128-135 (1982)
10. M. Hilbert, É. Farkas: Determination of the degree of polarization of fluorescence with a polarization filter efficient over a wide wavelength range, *Acta Phys. et Chem., Szeged*, **28**, 27-34 (1982)
11. Farkas É., Ketskeméty I., Gáti L., Hilbert M.: Fejezetek a JATE Kísérleti Fizikai Tanszékén végzett lumineszcencia kutatások történetéből, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései, Pécs-Siklós* (1983)
12. Farkas É., Hilbert M., Ketskeméty I., Gáti L.: Bifluorikus lézerfestékek fluoreszcencia tulajdonságai, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései, Balatonfüred*, 38-43 (1984)

13. É. Farkas, M. Hilbert, I. Ketskemély, L. Gáti: Fluorescence properties of bichromophoric laser dyes, *Acta Phys. et Chem.*, Szeged, **31**, 711-715 (1985)
14. Farkas É., Hilbert M., Ketskemély I., Gáti L.: Bikromofor molekulák fluoreszcencia tulajdonságai, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései*, Komló-Sikonda, 36-44 (1985)
15. Gáti L., Farkas É., Hilbert M., Kovács G., Ketskemély I.: Lézer-gerjesztésű impulzus-fluoriméter építése és hitelesítése, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései*, Komló (1986)
16. L. Gáti, É. Farkas, M. Hilbert, G. Kovács, I. Ketskemély: Design and calibration of a Rather Simple computer-controlled pulsed laser spectrofluorimeter, *Appl. Spectr.*, **42**, 190-193 (1988)
17. Ketskemély I., Farkas É., Hilbert M., Gáti L.: Reabszorpciós probléma a lumineszcens napkoncentrátorokban, *A lumineszcencia kutatások aktuális kérdései*, Komló-Sikonda, 16-24 (1988)
18. Hilbert M., Bor Zs., Benedict M.: A Heisenberg-féle törvény és a spektrográfok feloldóképessége közötti kapcsolatról, *Fizikai Szemle*, **12**, 368 -371 (1990)
19. Zs. Farkas, M. Hilbert: Experiments in optics, *Seminar on the Teaching of Physics in Schools*, Jászberény, 191-208 (1990)
20. Sóti R., Ketskemély I., Hilbert M., Farkas É.: Lumineszkáló rétegekben lejátszódó sugárzásos energiaátadás újabb vizsgálata és alkalmazása a fluoreszcens napkollektorokra, *XIV. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Iskola*, Komló-Sikonda, (1991)
21. É. Farkas, M. Hilbert, I. Ketskemély, L. Gáti: Fluorescence properties of bichromophoric molecules, *Spectrochimica Acta*, **48A**, 95-99 (1992)
22. Sóti R., Farkas É., Ketskemély I., Hilbert M.: A reflexió hatása a gerjesztett centrum koncentrációra lumineszcens rétegekben, *XV. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Iskola*, Pécs-Komló, 23-33 (1992)
23. Hilbert M., Farkas Zs., Farkas É., Sóti R.: Lumineszcens rétegek kísérleti vizsgálata, *XV. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Iskola*, Pécs-Komló, 218-222 (1992)
24. R. Sóti, É. Farkas, M. Hilbert, Zs. Farkas, I. Ketskemély: Theoretical treatment of reabsorption in luminescent layers, *J. Lumin.* **55**, 5-10 (1993)

25. Zs. Bor, B. Rácz, G. Szabó, M. Hilbert, H.A. Hazim: Femtosecond pulse front tilt caused by angular dispersion, *Opt. Eng.*, **32** 2501-2504 (1993)
26. Zs. Benkő, H.A. Hazim, M. Hilbert, Zs. Bor: "Boundary Waves", The 16th Congress of the International Commission for Optics, Pécs (1993)
27. Sóti R., Farkas É., Hilbert M., Farkas Zs., Ketskeméty I.: A reflexió hatásának kísérleti vizsgálata lumineszcens rétegekben, XVI. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Iskola, Pécs (1993)
28. Benkő Zs., Farkas É., Hilbert M., Ketskeméty I.: Fluoreszcencia hatások mérése termikus lencse és moiré módszerrel, XVI. Országos Lumineszcencia Spektroszkópia Iskola, Pécs (1993)
29. Varga Zs., Hilbert M.: Budó Ágoston fizika feladatmegoldó verseny Szeged, 1992., A fizika tanítása, **1**, 3-6 (1993)
30. Varjú K., Benkő Zs., Hilbert M., Bor Zs.: Elhajlási képek fázisviszonyainak megjelenítése, *Kvantumelektronika '94* (1994)
31. Farkas Zs., Sóti R., Farkas É., Hilbert M., Ketskeméty I.: A lumineszcens napkoncentrátor élein kilépő fény spektrális jellemzőinek és a réteg paramétereinek a kapcsolatáról, XVII. Országos Lumineszcencia és Spektroszkópiai Iskola, Pécs (1994)
32. R. Sóti, É. Farkas, M. Hilbert, Zs. Farkas, I. Ketskeméty: Investigation of influence of reflection in luminescent layers I. Theoretical analysis, *J. Lumin.*, **63**, 241-250 (1995)
33. R. Sóti, É. Farkas, M. Hilbert, Zs. Farkas, I. Ketskeméty: Investigation of influence of reflection in luminescent layers II. Experimental analysis, *J. Lumin.*, **63**, 251-258 (1995)
34. R. Sóti, É. Farkas, M. Hilbert, Zs. Farkas, J. Sneider, I. Ketskeméty: Effects of secondary luminescence analysis, *Acta Chem. Slovenica*, **42**, 337-348 (1995)
35. Hilbert M., Varga Zs.: Beszámoló az 1994. évi és az 1995. évi Budó Ágoston fizikai feladatmegoldó versenyről, *A fizika tanítása*, **3**, 13-19 (1995)
36. R. Sóti, É. Farkas, M. Hilbert, Zs. Farkas, I. Ketskeméty: Photon transport in luminescent solar concentrators, *J. Lumin.* **68**, 105-114 (1996)
37. G. Blazsó, M. Hilbert, M. Gábor: Double protective effect of topically applied dimethindene maleate against ultraviolet light, *Pharmazie*, **51**, 516-517 (1996)

38. G. Blazsó, M. Hilbert, M. Gábor: Double protective effect of topically applied dimethindene maleate against ultraviolet light, 25th Meeting of the European Histamine Research Society, Antwerp 63 (1996)
39. Hilbert M., Varga Zs., Varjú K.: Budó Ágoston Fizikai Feladatmegoldó Verseny 1996., A fizika tanítása 4, 13-19 (1996)
40. G. Blazsó, M. Hilbert, P. Hegyes, A. Megyeri, M. Gábor: Protective effect of topically coadministered dimethindene maleate and cinnamin acid derivatives against ultraviolet light (közlésre előkészítve)

Egyetemi jegyzetek, könyvek:

Társszerzőként:

Pintér F., Molnár M., Hilbert M.: Fizika I. éves gyógyszerészhallgatók részére, SZOTE jegyzet, Szeged (1975)

Fizikai laboratóriumi gyakorlatok gyógyszerészhallgatók részére (szerk. Pintér F.), SZOTE jegyzet, Szeged (1981)

Fizikai feladatok I. (szerk. Hevesi I.) JATE TTKari jegyzet, Szeged, 103-138 1(974)

Fizikai feladatok I. (szerk. Hevesi I., Süli Á.) JATE TTKari jegyzet, Szeged, 122-153 (1981)

Fizikai feladatok II, (szerk. Gáti L.) JATE TTKari jegyzet, 137-146 (1975)

A Budó Ágoston fizikaversenyek feladatai és megoldásai (1979-90) (szerk.: Molnár Miklós) Mozaik Oktatási Stúdió, 34-64 old., és 118-173. old.(1991)