

**ADALÉKOK A FLUORESZCENCIA POLARIZÁCIÓJÁNAK
ELMÉLETÉHEZ**

Doktori értekezés

Kunsági Máté Sándor
okl.fizikus

Pécs
1990

TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés.....	1
I. Elméleti áttekintés	4
I.1 Fényabszorpció	4
I.2 A lumineszcencia színekép	10
I.3 A vibronikus gerjesztett állapot	12
I.4 SVL fluoreszcencia	13
I.5 Egyensúlyi fluoreszcencia színekép	14
I.6 Transzport és relaxáció	20
I.7 A polarizációs spektrum	21
I.8 Oszcillátorok	23
I.9 A viszkozitás szerepe	26
I.10 A valódi polarizációs spektrum	28
I.11 A polarizációfok lépcsősen monoton változása	32
II. A továbbfejlesztett elmélet	34
II.1 Előzmények	34
II.2 Határpolarizáció	36
II.3 Relaxáció a gerjesztett elektronállapotban	38
II.4 A detektálás korlátai	41
II.5 Megszorítások a mérési körülményekre	43
II.6 A vibrációs szerkezet	44
II.7 Relaxáció a gerjesztett elektronállapotban.....	47
II.8 Feltételezések	48
II.9 A fluoreszcencia belső kvantumhatásfoka	50
II.10 Az abszorpciós és emissziós oszcillátorok	53
II.11 Az elméleti polarizációs spektrum	54
II.12 Kapcsolat az infravörös spektrummal	56
II.14 Az emissziós oszcillátorok	57
III. A polarizációs fluoriméter	60
III.1 A fluoriméter leírása	60
III.2 A berendezés tulajdonságai	62
III.2.1 A fényforrás	62
III.2.2 A monokromátor	63
III.2.3 Mintatartó	64
III.2.4 Szűrők	64
III.2.5 Detektor, voltmérő	65
III.2.6 Számítógép	66
III.2.7 A készülékfüggvény	68

IV. A kvantumkémiai számítási módszerek	70
IV.1 Elektronállapotok meghatározása	70
IV.2 Az adiabatikus potenciálfelület	74
IV.3 Egyensúlyi konformáció, vibrációs színekép	75
IV.4 A geometria optimalizációja	78
IV.5 Az iterációs algoritmus	79
IV.6 Potenciálfüggvények	81
V. Az antracén molekula elméleti polarizációs spektruma	83
V.1 Karakterisztikus rezgések	83
V.2 Az antracén molekula infravörös spektruma	84
V.3 Elektronátmenetek	87
V.4 Az abszorpciós és emissziós oszcillátorok szöge	88
V.5 Az elméleti polarizációs spektrum	89
V.6 A belső kvantumhatásfok szerepe	91
V.7 Kapcsolat az infravörös spektrummal	92
V.8 Transzformáció a kísérleti körülményekre	93
VI. Kísérleti eredmények	96
VI.1 Oldatok kiválasztása	96
VI.2 A viszkozitás	98
VI.3 Az antracén abszorpciós spektruma	99
VI.4 Az antracén emissziós spektruma	100
VI.5 Szűrők	102
VI.6 A polarizációs spektrum	104
VI.7 A rétegvastagság módosítása	107
VI.8 A valódi polarizációs spektrum	108
VI.9 Az elméleti és kísérleti polarizációs spektrumok összehasonlítása	111
Összefoglalás.....	116
Irodalomjegyzék.....	119

Bevezetés

A tudományos megfigyelésnek az anyagi világ egyre mélyebb és bonyolultabb tartományába történő behatolása a módszerek, eszközök és eljárások állandó fejlesztését teszi szükségessé. A természet ilyen bonyolult szférájának tekinthető a molekulák világa, ahol az elemi, vagy eleminek tekintett részek rendkívül összetett kölcsönhatása hozza létre azokat a változatos formációkat, melyek világunkat felépítik. A térnek ebben a kis tartományában keresendők az anyag azon tulajdonságai, melyek a mérőberendezéseink által megfigyelhetők, eredményükben makroszkopikus jelenségek létrehozásáért alapvetően felelősek.

A molekulaszpektrumok kvantumkémiai értelmezése egyértelművé tette, hogy a molekulák spektroszkopiai viselkedése és a molekulát alkotó atomok elhelyezkedése egymással szoros kapcsolatban van. Az említett elméleti vizsgálatok bizonyították, hogy a geometria nem csupán az elektronok energetikai elhelyezkedésében játszik meghatározó szerepet, hanem döntő jelentőséggel bír a kiválasztási szabályok, mint spektrumformáló tényezők szempontjából is.

A molekulák spektrális tulajdonságainak meghatározásáért - mint elemi fizikai jellemző - az elektronállapotok változását leíró átmeneti momentum a felelős, melynek nagyságát a szimmetria, irányát a molekula geometriája - a kvantumkémia

által leírt szabályok szerint - szigorú feltételek mellett rögzít. A fentiek értelmében a molekulák minden olyan tulajdonsága között, melyet az említett elemi lépések építenek fel, olyan kapcsolatnak kell fennállnia, melyet független paraméterként az átmeneti momentumok irányainak és nagyságainak halmaza jellemez.

Az optikai berendezésekkel megfigyelhető molekuláris jellemzők spektrális eloszlását többnyire a mérés körülményei módosítják, úgy a műszerek felbontóképessége, mint a folyamatok összetett volta miatt a finomabb struktúra rejtve maradhat. Ilyenek például az abszorpciós spektrumok felbonthatóságának ismert problémái, melyek a legtöbb anyag esetében felmerülnek.

A lumineszcencia kutatás területén régóta ismert az a tény, miszerint a polarizációs spektrumok a molekulák elektronszerkezetére vonatkozóan fontos információkat hordoznak. A különböző elektrongerjesztési sávokkal való szoros kapcsolat felismerésén túlmenően kísérletek történtek az abszorpciós spektrumok mérhető vibrációs szerkezetének és a polarizációs spektrumnak a hosszuhullámú abszorpciós sáv területén különösen szembetűnő kapcsolata értelmezésére. A jelenség leírása szempontjából a legnagyobb problémát az jelentette, hogy a jelenlevő lehetséges vibrációs átmenetek száma lényegesen nagyobb, mint amennyit a polarizációs spektrum lépcsős szerkezete valószínűsít.

Jelen vizsgálataink során az antracén, mint modellszénhidrogén példáján a gerjesztett elektronállapot vibrációs relaxációjára vonatkozó elméletek továbbfejlesztésével megkíséreltük leírni a vázolt kapcsolatot, ami egyben a predomináns frekvenciák kitüntetett szerepét is igazolni látszik. A dolgozat első felében áttekintjük a vonatkozó elméleteket, majd ismertetjük a polarizációs spektrum lépcsős szerkezetének kialakulásáért elképzelésünk szerint felelős relaxációs mechanizmust. Ezt követően röviden ismertetjük a polarizációs méréseknél alkalmazott mérőberendezésünket, valamint a kvantumkémiai vizsgálatok módszerét. Bemutatjuk az antracén molekulára eljárásunkkal számított elméleti polarizációs spektrumot, amit összehasonlítunk mérési eredményeinkkel.

I. Elméleti áttekintés

I.1. Fényabszorpció

Az anyagok felületéhez érkező fény, mint elektromágneses sugárzás sorsát elsősorban a testet alkotó molekulák elektromos sajátságai határozzák meg. Eszerint a beeső I intenzitású sugárzás az adott rendszerrel történő kölcsönhatás következtében három részre bontható, melyekre az energiamegmaradás törvénye értelmében az alábbi összefüggés érvényes :

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad . \quad (I.1.)$$

A formulában szereplő I_R a reflektált, I_A az abszorbeált, I_T pedig az anyagon keresztülhaladt sugárzás intenzitása. Kísérleti szempontból alapvetően három határeset különböztethető meg :

a./ $I_R > I_A + I_T$: az anyag a sugárzás nagy részét olyan sugárzás formájában reflektálja, amely karakterisztikus az adott anyagra nézve.

b./ $I_T > I_R + I_A$: a sugárzás nagyrészt kölcsönhatás nélkül halad át az anyagon, az energiaveszteség minimális.

c./ $I_A > I_T + I_R$: az anyag a sugárzást elnyeli.

Azt, hogy az említett három jelenség közül melyik a domináns, az anyag elektromos tulajdonságai határozzák meg egy hullámhosszra nézve, azonban adott anyag szempontjából a fenti tulajdonság hullámhossztól való függése karakterisztikus lefutású görbét eredményez.

A továbbiak szempontjából számunkra azok a jelenségek jelentősek, melyeknél a sugárzás egy homogén abszorbeáló anyagon történő keresztülhaladás után abból bizonyos mértékig gyengítve lép ki. Ezen jelenséget LAMBERT törvénye írja le. Eszerint a d vastagságú, igen vékony rétegen történő áthaladás során fellépő fénygyengítés arányos a felületelemre eső sugárzás I intenzitásával:

$$-\frac{\delta I}{\delta d} = \kappa * I \quad \text{vagy} \quad \frac{\delta I}{I} = \kappa * \delta d \quad . \quad (I.2.)$$

Az egyenletben szereplő κ annak valószínűségét határozza meg, amellyel a közeg a fénykvantumokat elnyeli. d vastagságú rétegre integrálva, majd logaritmálva egyenletünket a következő összefüggéshez jutunk:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \kappa * d \quad , \quad (I.3.)$$

ahol I_0 a beeső, I pedig a d vastagságú rétegen áthaladó sugárzás intenzitása. Tekintettel arra, hogy a polarizációs méréseink során kizárólag oldatokkal dolgoztunk, a fenti összefüggést oldatokra érvényes formában kell előállítanunk. Erre a Beer-törvény nyújt felvilágosítást, melynek értelmében

κ a koncentrációnak és egy konstansnak a szorzata:

$$\kappa = k \cdot c \quad , \quad (\text{I.4.})$$

melynek felhasználásával

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot d \quad , \quad (\text{I.5.})$$

tizes alapú logaritmusra áttérve pedig

$$\lg \frac{I_0}{I} = 0.4343 \cdot k \cdot c \cdot d = \varepsilon \cdot c \cdot d = E \quad (\text{I.6.})$$

alakban írható. Az így bevezetett ε a koncentrációtól független, csak a külső körülményektől függő anyagra jellemző állandó, melyet - ha a koncentrációt mol/dm³-ben, a rétegvastagságot pedig cm-ben adjuk meg - moláris dekadikus extinkciós koefficiensnek nevezzük. Ha feltételezzük a Lambert-Beer-törvény érvényességét a teljes spektrumtartományban és meghatározzuk ε hullámhossztól való függését, akkor a kapott görbét megfelelő módon ábrázolva az abszorpciós spektrumot nyerjük.

A Beer-törvény érvényességére vonatkozóan meg kell említenünk, hogy a fenti összefüggések felírásakor csupán a fény elnyelésére szorítkoztunk, s nem számoltunk a koncentrációváltozás következtében fellépő törésmutató változással, ami az abszorpciót kísérő fényszórás szerepét jelentősen módosíthatja. Emiatt ε koncentrációfüggetlensége csak igen kis koncentrációk esetén ($c < 10^{-2}$ mol/dm³) érvényes. A

diszperzióelmélet szerint ugyanis nem ϵ , hanem

$$A = \epsilon \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \quad , \quad (I.7.)$$

lesz konstans minden koncentráció esetén, ahol n a törésmutató. A fenti koncentrációhatár feletti méréseknél tehát csak akkor dolgozhatunk eredményesen, ha ismerjük az oldott anyag törésmutatójának hullámhossztól való függését. Azokban az esetekben, amikor ϵ koncentrációfüggése kémiai változással - például a disszociációfok megváltozásával - kapcsolatos, a Beer-törvény látszólagos érvénytelenségéről beszélünk, amelyet általában számítással korrigálni lehet, szemben a Beer-törvénytől való valóságos eltéréssel, amikor a törvény érvénytelensége a molekula elektroneloszlásának, illetve konfigurációjának a környezet hatására bekövetkező változásának következménye. Így ezekben az esetekben a mérési eredményekből nem lehet konformációra vonatkozó következtetéseket levonni. Rendkívül jelentős ez a vibronikus átmenetek értelmezésében, hiszen az elektronfelhő megváltozása a vibrációs szintek jelentős eltolódását eredményezheti, miközben az infravörös sugárzás polarizációs viszonyai is jelentősen megváltozhatnak, ami meggondolásainkban kiemelt helyet foglal el.

A fénysugárzásnak olyan eseteit, melyek oka nem a sugárzó test hőmérséklete, összefoglaló néven lumineszcencia-sugárzásnak szokás nevezni. Amennyiben a megvilágított test

maga is fényt bocsát ki, de csupán addig, amíg 6t sugárzás éri, fotolumineszcenciáról beszélünk. A foszforeszcencia esetében a sugárzás a megvilágítás kikapcsolása után nem szűnik meg azonnal, hanem hosszabb ideig tart. A hasonló kvantummechanikai leírásmód miatt a fenti két esetet nem különböztetjük meg élesen.

A lumineszcencia alapjelenségeire vonatkozó megállapításainkat legjobban a lumineszkáló molekula Jablonski-féle termsémáján követhetjük nyomon. Ha S_0 a molekula alapállapotának termjét jelöli, S_1 pedig a gerjesztett állapotét, akkor a folyamat során a molekula $h\nu$ energia elnyelésével az S_0 alapállapotból az S_1 gerjesztett állapotba kerül, amelyet a következőképpen jelölhetünk:

$$A(S_0) + h\nu = A(S_1) \quad . \quad (I.8.)$$

A folyamat $\sim 10^{-18}$ s alatt játszódik le. Kisebb valószínűséggel előfordulhatnak magasabb elektrongerjesztések is, melyekből a molekula $\sim 10^{-8}$ s alatt az alacsonyabb S_1 szintre jut vissza sugárzásos, vagy sugárzás nélküli átmenet segítségével, de ezek számunkra kisebb jelentőségűek a később közelebbről vizsgálandó Kasha-szabály következtében. Ennek értelmében figyelmünket elegendő arra az esetre fordítanunk, amikor a lumineszcenciasugárzás az S_1 szintről indul ki. Az S_1 energiaszintről a molekula több úton juthat vissza az alapállapotba, pontosabban az alapállapot valamelyik vibrációs szintjére, amelyet további vibrációs relaxáció is követhet. A

fentiek figyelembevételével három alapvető folyamatot különböztethetünk meg (Pringsheim P., 1949):

1. Ha a rendszer az S_1 gerjesztett állapotból fénykibocsátással jut az S_0 alapállapotba, fluoreszcenciáról beszélünk, mely $\sim 10^{-15}$ s alatt megy végbe, és amelyet

$$\nu_f = \frac{E(S_1) - E(S_0)}{h} \quad (\text{I.9.})$$

frekvenciájú foton emissziója kíséri.

Fluoreszcenciáról beszélünk minden olyan esetben, amikor az átmenet azonos spinmultiplicitású termek között megy végbe.

2. Egyes molekulák S_1 és T_1 elektrontermjei azonos energetikai tartományba eshetnek, és ilyenkor végbemehet a leggyakoribb $S_1 \rightarrow T_1$ interkombinációs átmenet, vagyis a molekula a T_1 állapotba kerül. A $T_1 \rightarrow S_0$ átmenet viszont elsőrendben tiltott, így igen lassú. A folyamatot

$$\nu = \frac{E(T_1) - E(S_0)}{h} \quad (\text{I.10.})$$

frekvenciájú sugárzás kíséri, a molekula ekkor is az S_0 alapállapot valamely vibrációs szintjére kerül vissza. Ekkor foszforeszcenciasugárzásról beszélünk.

3. Az $S_1 \rightarrow S_0$ átmenet nem követi közvetlenül az abszorpciót, hanem a 2. pontban vázolt folyamattal a T_1 triplett állapotba jut, majd innen termikus gerjesztéssel ismét az S_1 állapotba. Ezt követően az 1. pontban leírtak szerint jut vissza az

alapállapotba. Mivel az emisszió ebben az esetben időben eltolódik, késleltetett fluoreszcenciáról beszélünk. A fluoreszcencia késleltetése más módon is megvalósulhat, itt csupán annyit említünk meg, hogy ilyen esetekben a késleltetésben az elektrontranszport is jelentős szerephez juthat.

I.2. A lumineszcencia színekép

Lumineszcencia színeképnek nevezzük az anyag által, valamely gerjesztés hatására a hőmérsékleti sugárzás feletti többletsugárzás formájában kisugárzott energia hullámszám, frekvencia illetve hullámhossz szerinti eloszlását. Az említett emissziótöbblet $f(\lambda)$ spektrális eloszlási függvényét megállapodás szerint 1-re normálják, vagyis

$$\int_0^{\infty} f(\lambda) d\lambda = 1 \quad . \quad (\text{I.11.})$$

Meg kell említenünk, hogy a valódi lumineszcencia spektrum nem közvetlenül mérhető fizikai mennyiség. A gyakorlatban ugyanis a molekulák által kibocsátott sugárzásnak meghatározott, a sugárzó molekulának a mintában elfoglalt helyzetétől függő vastagságú, abszorpcióra képes molekulákat tartalmazó rétegen kell áthaladnia, így az emittált sugárzásra a Beer-törvény ismét alkalmazandó. A mintánkat az említett abszorpció elkerülése végett tehát oly kicsinynek kellene

választanunk, amelynél a fluoreszcencia intenzitás már gyakorlatilag nem mérhető. A reabszorpció a mérés szempontjából függ a megfigyelés módjától is. Az általunk alkalmazott kisszögű megfigyelésre jó közelítéssel alkalmazható az alábbi, az adott gerjesztési és megfigyelési hullámhosszon a fluoreszcenciaintenzitás szekunder fluoreszcenciától származó hányadát meghatározó $\phi(\lambda, \lambda')$ függvény:

$$\phi(\lambda, \lambda') = \frac{1}{\alpha} * \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} \quad , \quad (\text{I.12.})$$

ahol $\alpha = k(\lambda) * l$, $\beta = k(\lambda') * l$, λ a gerjesztő, λ' a fluoreszcencia sugárzás hullámhossza, $k(\lambda)$ a gerjesztő, $k(\lambda')$ az átfedési hullámhossztartományban mért abszorpciós koefficiens, l a réteg vastagsága. A reabszorpcióra vonatkozó észrevételeknek csak a végeredményére szorítkozva (Szalay L., Damjanovich S., 1983), és figyelembe véve, hogy a később ismertetendő mérőberendezésünkkel a fluoreszcencia spektrum teljes tartományának együttes intenzitását mérjük, a megfigyelhető intenzitásból a valódi fluoreszcencia intenzitás a következő formulával számítható :

$$I = \int_0^{\infty} f_0(\lambda') d\lambda' = \frac{4 * \pi * n^2}{A * \Omega * \rho} \frac{1}{E_0(\lambda) * h(\lambda) * k(\lambda)} * \int_0^{\infty} c(\lambda, \lambda') \phi(\lambda, \lambda') * I_{mert}(\lambda') d(\lambda') \quad ,$$

(I.13.)

ahol $c(\lambda, \lambda')$ a készülékfüggvény, $h(\lambda)$ a fluoreszcencia hatásfok, n a törésmutató, ρ a sűrűség és $f_0(\lambda')$ a fluoreszcencia spektrális eloszlása.

Tekintettel arra, hogy a szekunder fluoreszcencia az emittált sugárzást (polarizált gerjesztés esetén) depolarizálja, a polarizációs méréseknél ezt figyelembe kell venni.

I.3. A vibronikus gerjesztett állapot

A gerjesztési és fluoreszcencia színek közötti kapcsolat meglehetősen bonyolultnak tűnik. Mégis rendelkezik olyan tulajdonságokkal, amilyen például a tükörszimmetria, melyet Nichols (Nichols, 1917) és Merritt (Merritt, 1926) figyelt meg először. A jelenség kvantitatív értelmezését Levsin adta meg. Eszerint a fluoreszcencia színek ν_e frekvenciájánál a relatív emissziós intenzitás megfelel annak a ν_a abszorpciós intenzitásnak, amelyre teljesül a

$$I(\nu_a - \nu_m) \approx I(\nu_m - \nu_e) \quad (\text{I.14.})$$

összefüggés, ahol ν_m az a frekvencia, melyre az abszorpciós és emissziós spektrum szimmetrikus. Ez bizonyos mértékig természetesnek mondható, hiszen az elektronátmenetek ugyanazon elektrongerjesztési szintek között mennek végbe, így azonosak a kiválasztási szabályok, és amennyiben a gerjesztett állapotú vibrációs relaxáció nem túl nagy mértékű, vagy eközben a

konformáció szimmetriája nem sérül, akkor azonosak az alap és gerjesztett állapot normálrezgései közötti kombinációs átmenetek valószínűségei is. A fenntartásokból kitűnik, hogy a Levsin-összefüggés elhanyagolja azt a tényt, hogy a gerjesztett elektronállapotban megváltoznak a normálrezgésekhez tartozó erőállandók, aminek következtében a normálfrekvenciák csökkennek (Gribov L.A., et al., 1979). Különös jelentősége ennek az alapállapotú fluoreszcencia esetén van, amikor az abszorpció vibronikus szerkezetét a gerjesztett elektronállapot vibronikus szintjei, az emisszió vibronikus szerkezetét viszont az alapállapot vibronikus szintjei határozzák meg.

I.4. Single Vibronic Level (SVL) fluoreszcencia

Egyszerűen értelmezhető a fluoreszcencia abban az esetben, ha a gerjesztett elektronállapot vibrációs szintjei között nincs átmenet, hanem a molekula az abszorpciót követően közvetlenül az alapállapot valamely vibrációs szintjére tér vissza. A jelenség csak ideális gőzállapotban figyelhető meg, amikor a gőznyomás 10 Pa alatt van és a gőztérben inert gázmolekulák nincsenek jelen. Az ilyen fluoreszcenciát Schuyler és Parmenter javaslatára Single Vibronic Level (SVL) fluoreszcenciának nevezzük (Szóke J., 1987). A jelenség az alap és gerjesztett állapot tetszőleges - de a kiválasztási

szabályok által korlátozott - szintje között végbemehet: az alapállapot $E_{0,v}$ szintjéről a gerjesztett állapot $E_{i,v}$ szintjére jutó elektron $\sim 10^{-7}$ s-os ^{e/}élettartammal az alapállapot $E_{0,v}$ szintjére kerül vissza. Amennyiben az alapállapot vibrációs szintjeinek betöltöttségét a magas hőmérséklet miatt eleve a termikus populáció határozza meg, az említett kiválasztási szabályok sérülnek, a fluoreszcencia színeképp diffúzzá válik. Az SVL fluoreszcencia megfigyelésére - az alacsony hőmérséklet mellett az szükséges, hogy az energia gerjesztett állapotbeli eloszlását ne a rezgési állapotok megváltozása határozza meg, hanem intermolekuláris effektusok, ugyanis ebben az esetben az adott molekulával kölcsönható másik molekula a fluoreszcenciát meggátolhatja, így a fluoreszcencia szempontjából valóban csak a közvetlenül gerjesztett vibrációs szintek maradnak aktívak.

I.5. Egyensúlyi fluoreszcencia színekép

Oldatok fluoreszcenciájának vizsgálata esetén rendkívül jelentős az a tény, hogy a korábban említett szekunder fluoreszcencia intenzitásának csökkentése érdekében csupán híg oldatokkal dolgoztunk. Az oldatban a kyszámú fluoreszcenciára képes molekulák mellett olyan molekulák sokasága van jelen, melyek nem fluoreszkálnak. Ebben az esetben jelentősen megváltozik a színekép jellege. Az SVL fluoreszcenciánál

említett inert gáz szerepét az oldószermolekulák töltik be. A jelenséget először benzolgőzbe juttatott nemesgázok koncentrációjának, tehát parciális nyomásának változtatásával vizsgálták, majd több molekulán végzett vizsgálatok alapján általános érvényűnek találtak. A fluoreszcenciasugárzás intenzitásának meghatározásában ilyenkor alapvetően az alábbi négy folyamat verseng egymással (Behaven et al., 1961), (Parker C.A., 1968) (a gerjesztés az $S_{1,v}$ szintre történt):

1./ SVL fluoreszcencia a gerjesztett elektronállapot $E_{1,v}$ szintjéről az alapállapot $E_{0,v}$ energiaszintjére, melyet a termikus populáció hiányában a szigorú kiválasztási szabályok determinálnak.

2./ Az inert gáz parciális nyomásának és minőségének függvényében a molekula sugárzás nélkül jut vissza az alapállapotba.

3./ A fluoreszkáló molekulák mellett jelenlevő nagyszámú, a fluoreszcencia szempontjából inaktív molekulák energia elvezető képességének hatására a fluoreszkáló molekula a gerjesztett elektronállapot $E_{1,0}$ vibrációs szintjére jut vissza. Lényeges momentum, hogy ilyenkor az elektronállapot nem változik meg, szemben a 2. pontban vázolt esettel.

4./ A molekula infravörös sugárzás kíséretében az $E_{1,0}$ vibrációs szintre kerül vissza. Ebben az esetben szükséges, hogy a gerjesztett elektronállapotban levő molekula infravörös rezgési színpéldében aktív átmenetek legyenek. A polarizációs

spektrum szerkezetének értelmezésében betöltött rendkívüli jelentősége miatt hangsúlyozzuk, hogy sugárzásos átmenetről van szó, aminek következtében a molekula polarizált sugárzást bocsát ki.

Mint korábban említettük a fluoreszcencia színekép megalkotásában a vázolt négy folyamat verseng egymással. Azt, hogy adott esetben melyik effektus domináns, a teljes molekuláris rendszer határozza meg. A 2. és 3. pontban kiemelt jelentősége van az inert molekulák energiaelvezető képességének. Az inert molekuláknak a 4. pont folyamatára gyakorolt hatására vonatkozóan nincs közelebbi információnk. Feltételezzük azonban, hogy amennyiben a gerjesztett elektronállapot vibrációs szintjei között vannak nagy valószínűségű átmenetek, akkor a fluoreszcencia szívesebben választja ezt az utat. A benzolgőzre végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy az inert gáz nyomásának 50kPa fölötti értéke mellett gyakorlatilag csak az alapállapotú fluoreszcencia megy végbe. Az alapállapotú fluoreszcencia intenzitása azonban sohasem érheti el az azonos gerjesztési intenzitás mellett létrehozott SVL fluoreszcencia intenzitását, vagyis az inert molekulák jelenléte a 2. folyamatot fokozhatja.

Jelentősége miatt szeretnénk visszatérni a 4. sugárzásos folyamatra. Ismert, hogy a τ_f lecsengési idő és az oszcillátorerősség között fennáll az ^(1,45.)összefüggés, ahol ν_a az abszorpció átlagos frekvenciája, $\epsilon(\nu)$ az emisszió eloszlási

$$\frac{1}{\tau_F} = 2.88 \cdot 10^{-9} \bar{v}_a \int \epsilon(v) dv \quad (I.15.)$$

függvénye. Vagyis, ha az átmenet valószínűsége nagy, akkor az adott szintek élettartama kicsi. A sugárzás nélküli $E_{1,v} \rightarrow E_{1,0}$ átmenetek $\sim 10^{-7}$ s alatt játszódnak le. Ha τ_f megközelíti ezt az értéket, akkor a sugárzásos átmenet domináns lehet. Nagyon lényeges tehát, hogy a gerjesztett elektronállapothoz tartozó vibrációs szintek közti átmenetekről csupán a fenti korlátozásnak megfelelő frekvenciákat vegyük számításba a polarizációfok meghatározásánál. Ez egyúttal magyarázattal szolgál az alább ismertetendő predomináns frekvenciákkal meglévő kapcsolatra vonatkozóan is. Megjegyezzük azonban, hogy a sugárzás nélküli átmenet időtartamára vonatkozó $\sim 10^{-7}$ s-os érték nem tekinthető általános érvényűnek, ugyanis ezt az inert molekulák mérete, de még inkább a fluoreszkáló molekulákkal történő kölcsönhatásának mértéke erősen módosíthatja.

A benzolgőzre tett megállapításokat oldatokra Vavilov (Vavilov, 1927) és Kasha (Kasha, 1950) terjesztette ki oly módon, hogy azt a magasabb elektrongerjesztésekre is érvényesnek tekinthetjük. Már korábban többször említettük, hogy oldatokban az inert gáz szerepét az oldószer molekulái töltik be. Emiatt oldatban kizárólag egyensúlyi fluoreszcencia figyelhető meg, függetlenül attól, hogy a molekulát melyik elektronszintre gerjesztettük. Az említett kiterjesztés az

irodalomban Kasha és Vavilov-szabályként szerepel:

A Kasha-szabály kimondja (Kasha, 1960), hogy oldatban mindig az alapállapottal azonos multiplicitású legalsó még gerjesztett elektronszintről történik az emisszió. A szabály a foszforeszcenciára csak oly módon érvényes, ha a multiplicitásra vonatkozó megszorítástól eltekintünk. Ez természetes, hiszen ekkor elsőrendben tiltott, lassú átmenetről van szó.

Felmerül a kérdés, hogy a Kasha-szabály érvényessége esetén változhat-e a fluoreszcencia kvantumhatásfoka a gerjesztési hullámhossz különböző értékeinél? Ez azt jelentené, hogy az oldószermolekulák hatása a hullámhossztól függne. Amennyiben az oldószert úgy választjuk meg, hogy molekuláinak elektronszintjei, illetve az elektronszintek különbségei energetikailag szeparáltak legyenek az oldott, fluoreszcenciára képes molekulák energiaszintjeitől, akkor Nichols és Merritt korábban említett megfigyelései alapján mondhatjuk, hogy amennyiben a gerjesztési frekvencia a rezonancia-frekvenciával megegyezik vagy annál nagyobb, akkor a fluoreszcencia kvantumhatásfoka nem függ a gerjesztési frekvenciától. Ez utóbbi a Vavilov-szabály (Vavilov, 1922) néven ismert azzal a kiegészítéssel, hogy a kvantumhatásfok a rezonancia-frekvencia alatt csökken, tekintettel arra, hogy a fluoreszcencia szabályozásában egyre jelentősebb szerephez jutnak az elektronátmenetekkel kombinálódó rezgési átmenetek

kiválasztási szabályai, illetve nő az oldat önabszorpciója.

A fentiekkel kapcsolatban szeretnénk megemlíteni, hogy az újabb vizsgálatok szerint a Vavilov-szabály csak a vibrációs relaxációra teljesül szigorúan. Az oldószerhatás ugyanis abban is megnyilvánulhat, hogy az oldószer a magasabb energiájú állapotból közvetlenül az alapállapotba juttatja sugárzásmentesen a gerjesztett molekulákat. Tekintettel arra, hogy méréseink és számításaink során a hosszuhullámú tartományban dolgoztunk, az említett szabály sérülése gondolatmenetünket nem érinti.

A továbbiakban szeretnénk visszatérni a fluoreszcencia lecsengési idejére vonatkozó megállapításainkhoz. A kísérletek azt bizonyítják, hogy a fluoreszcencia τ_f élettartama hőmérsékletfüggő. Tekintettel arra, hogy az élettartammal szoros kapcsolatban levő oszcillátorerősség a hőmérséklettel nem változik, valamint hogy a τ_f/ϕ_f hányados - ahol ϕ_f a fluoreszcencia kvantumhozama - jó közelítéssel hőmérsékletfüggetlen - ezért a ϕ_f ugyancsak hőmérsékletfüggő. $S_{0,v} \rightarrow S_{1,v}$ gerjesztés esetén a Kasha és Vavilov szabály értelmében ϕ_f -et leginkább az $S_{1,v} \rightarrow S_{0,v}$ sugárzásmentes átmenet determinálja. Mivel ebben az esetben az oldószermolekulák szerepe döntő, ezért a ϕ_f változása a hőmérséklettel az intermolekuláris effektusoknak tulajdonítható. Lényeges továbbá, hogy az intermolekuláris kölcsönhatás szerepe a sugárzásmentes $S_1 \rightarrow S_0$, valamint a gerjesztett állapotú vibrációs

relaxációban nem függ a gerjesztés polarizációs irányától.

Végezetül szükséges megemlíteni, hogy mivel a sugárzásos, valamint a sugárzásmentes átmenetek és stacionárius elektronállapotok kialakulásához vezetnek, melyekre az egzakt kvantummechanikai megfontolások - így az átmenetek kiválasztási szabályai - korlátozás nélkül érvényesek.

I.6. Transzport és relaxáció

Egyes anyagok jelenléte esetén a fluoreszcencia kvantumhatásfoka a szennyezés koncentrációjával rohamosan csökken, és már viszonylag kis koncentráció mellett is a fluoreszcencia teljes kioltását eredményezi. A kis koncentrációjú kioltó anyag tehát nem azonos a vibrációs relaxációt elősegítő "inert" molekulák halmazával, hiszen ez utóbbi csupán abban az esetben csökkenti a fluoreszcencia kvantumhatásfokát, ha a gerjesztett elektronszintről közvetlenül az alapállapotba juttatja a lumineszkáló molekulákat. A kioltás k_q sebességi állandója, amennyiben az energiatranszport Coulomb-jellegű, erősen függhet a gerjesztett állapot energetikai viszonyaitól, ezért a fluoreszcenciaspektrumot is jelentősen megváltoztathatja. Ez teszi lehetővé a transzport és a relaxáció megkülönböztetését.

I.7. A polarizációs spektrum

A lumineszcenciára képes anyagok - amennyiben lineárisan poláros fénnel világítjuk meg őket, vagy természetes megvilágítás esetében, ha az anyag molekulái a térben orientáltak - parciálisan poláros fényt bocsátanak ki. Mint általában a fénypolarizációt, a lumineszcencia polároosságát is két, egymásra merőleges intenzitásvektorral jellemezhetjük.

Általában a polarizációt a polarizáció fokával szokás jellemezni, melyet az említett két intenzitásvektor nagyságával a következőképpen fejezhetünk ki:

$$p = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (\text{I.16.})$$

Tekintettel arra, hogy $I \sim a^2$ -el, azaz a sugárzás amplitudójának négyzetével, írhatjuk

$$p = \frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2 + a_2^2} \quad (\text{I.17.})$$

A mérés szempontjából az I_1 és I_2 irányait úgy szokás megválasztani, hogy azok a lineárisan polarizált gerjesztés polarizációs irányával párhuzamosak, illetve merőlegesek legyenek.

Már az oldatokban végzett első polarizációs mérésekből kitűnt, hogy a polároosság mértéke erősen függ a hőmérséklettől, az oldat koncentrációjától, a viszkozitástól

és az oldószer anyagi minőségétől.

A fenti, polarizációfokot definiáló egyenletben szereplő I intenzitások ismeretében több olyan, a lumineszcencia anizotropiájára jellemző definíciót alkottak meg, melyek egyes esetekben alkalmasabbak lehetnek a sugárzás polárosságának kifejezésére. Jablonski a polarizációfok helyett a lumineszcencia anizotropiájának nevezett r számot használta (Jablonski, 1935), mert ezáltal számos matematikai megfontolás egyszerűbbé vált. A lumineszcencia anizotropiája Jablonski szerint:

$$r = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + 2 * I_2} , \quad (I.18.)$$

ahol I_1 és I_2 jelentése a polarizációfoknál említett intenzitásokéval azonos. A polarizációfok és az emissziós anizotropia között a fenti formulák felhasználásával az alábbi összefüggés nyerhető:

$$r = \frac{2 * p}{3 - p} , \quad \text{valamint} \quad p = \frac{3 * r}{2 + r} . \quad (I.19)$$

A polarizációnak a fenti megfogalmazása nélkülözi a mélyebb molekuláris megfontolásokat, ugyanakkor kísérleti szempontból hasznos felvilágosítást nyújt a fluoreszcencia természetére vonatkozóan.

I.8. Oszcillátorok

Az emittált sugárzás anizotrópiájára vonatkozóan sokféle elmélet született, melyek közös tulajdonsága, hogy a lumineszkáló molekulákhoz egy abszorpciós és egy emissziós oszcillátort rendelnek. A két oszcillátor a molekula vázához rögzített, ugyanakkor egymással az intra- és intermolekuláris kölcsönhatások révén $\alpha=0^\circ$ szöget zárhatnak be. Amennyiben a molekulák mozgása a térben valamilyen mértékben korlátozott, vagy az intermolekuláris folyamatok annyira gyorsak, hogy a molekulák a teljes abszorpciós és emissziós folyamat során helyzetüket lényegesen nem képesek megváltoztatni, akkor az emisszió polarizációs iránya az abszorpció polarizációs irányához képest orientált. Az abszorpciós és emissziós jelenségek szabályozását természetesen a kvantummechanika kiválasztási szabályai határozzák meg. A fent definiált módon meghatározott polarizációfoknak a hullámhossztól való függését a spektroszkópiai mérés technika fejlődésével egyre pontosabban sikerült meghatározni. Elsőként Ljovsin figyelte meg (Ljovsin, 1924), (Ljovsin 1925), hogy p nem konstans az egész spektrumtartományban, hanem a spektrum egyes területein igen gyors változásokat mutat, bár a mérések reprodukálása -ma már ismert okból -nem volt lehetséges. Fröhlich szisztematikus munkájából (Fröhlich, 1925), (Fröhlich, 1926) a leglényegesebb az a megállapítás, miszerint a p értéke a spektrum egyes

területein konstans, és ezeket a területeket viszonylag keskeny spektrumtartományokban a p értékek gyors változása köti össze, valamint a p értéke a hosszuhullámú abszorpciós sáv területén a legnagyobb.

Magyarázatként egy ideig az a feltevés szolgált, hogy a fotonnal kölcsönható molekula a fotontól átvett impulzus hatására mozgásba jön, aminek következtében az emisszió más irányú komponenseket tartalmaz, mint az abszorpciót indukáló foton. A gondolatmenet a p periodikus változását mutatja a polarizációs spektrumban, ami az akkori spektrumokat értelmezni látszott.

A fenti gondolatmenet minden molekulához azonos irányú abszorpciós és emissziós oszcillátort rendel. Jablonski pontosabb vizsgálatai arra irányították a figyelmet, hogy a polarizációs sík elforgatása nem magyarázható kielégítő módon egyetlen oszcillátorral. Elképzelése szerint egyetlen molekulához több abszorpciós és emissziós oszcillátor rendelhető, melyek nem szükségképpen azonos orientációjúak. Ennek következtében a p változása intramolekuláris effektusokkal van szoros kapcsolatban, s a környezet fizikai paramétereinek változása -pl viszkozitás - p szempontjából másodlagos jelentőségű. Erre a kérdésre a polarizációs spektrum vibrációs szerkezetére történő megfontolásaink során vissza fogunk térni.

Végezetül Feofilov megállapítását szeretnénk említeni, aki

megállapította, hogy p leggyorsabb változása az abszorpciós spektrum minimumához, konstans értékei -vagy legalábbis szélsőértékei - az abszorpciós maximumokhoz rendelhető.

Érdekes az a megfigyelés, amelyet Feofilov igen széleskörű polarizációs vizsgálatai során tett, miszerint az elektrongerjesztések rendjének növekedésével p ugrásai csökkennek, valamint a rhodamin B esetében bemutatja, hogy két, a vibrációtól kiszélesedett sáv a polarizációfok mérésével különválasztható.

A hosszúhullámú abszorpciós sáv területén elnyelt fény energiáját a lumineszkáló molekula abszorpciós oszcillátora tárolja, majd a belső konverzió következtében csekély mértékben megváltozott emissziós oszcillátor segítségével emittálja. Az emisszió orientációjának eltérése az abszorpciótól azért nem nagy mértékű, mert a vibráció nem nagyon befolyásolja a molekula elektromos dipólusmomentumát. Más a helyzet a magasabb elektronszintekre történő gerjesztések esetében. Az emisszió orientációja -oldatok esetében - a Kasha szabály miatt a molekula vázához rögzített, mivel mindig az első gerjesztett szint és az alapállapot között megy végbe. A gerjesztés polarizációja viszont a magasabb gerjesztett átmenetekre más és más abszorpciós oszcillátorirányokkal esik egybe. A sugárzásmentes átmenetek viszont determinálják az $S_1 \rightarrow S_1$ folyamatot, aminek következtében az abszorpciós és emissziós oszcillátorok irányai jelentős

mértékben eltérhetnek. Hangsúlyozzuk továbbá, hogy a vibrációs átmenetek két okból változtathatják az említett két oszcillátor által bezárt szöget: egyrészt a vibrációs átmenetek dipólusmomentumainak irányítottsága révén, másrészt a vibrációs átmenetek átmeneti valószínűségei nagyságának függvényében. Mivel Kasha szerint (Kasha, 1960) oldatoknál az $S_{1,v} \rightarrow S_{1,0}$ átmenet általában megelőzi a fluoreszcenciát, ezért azt a kérdést, hogy a vibrációs szerkezet a polarizációfokban mérhető-e, elsősorban a sugárzásos $S_{1,v} \rightarrow S_{1,0}$ és a sugárzásmentes $S_{1,v} \rightarrow S_{1,0}$ folyamatok aránya határozza meg. A sugárzásmentes folyamatok tárgyalásánál kitértünk a hőmérsékletre, ami a fentiek tükrében éppen azt jelenti, hogy a polarizációs spektrum strukturáltságát a hőmérséklet befolyásolja.

I.9. A viszkozitás szerepe

Jól ismert, hogy az oldatok polarizációfoka függ az oldószer viszkozitásától. Ez annak a ténynek a következménye, hogy a fluoreszcencia oldatokban intermolekuláris kölcsönhatások közrehatásával megy végbe. A kölcsönhatás jelenlétének bizonyítéka a Kasha-szabály teljesülése oldatokban.

Az előző fejezetekben említettük, hogy a sugárzásmentes relaxációs folyamatok jelentősége a gerjesztett állapot élettartalmával szoros kapcsolatban van. A fluoreszkáló

molekulák ugyanis a hozzájuk - tehát a molekulavázhoz - viszonyítva rögzített irányultságú dipólusokkal együtt forgó mozgást végezhetnek, melyet az oldószer molekulái megfelelő körülmények között gátolhatnak. Ennek következményeként az oldószer viszkozitásának növelésekor a polarizációfoknak is növekednie kell. A kvantitatív összefüggést a p és η között Perrin fogalmazta meg, miszerint!

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{3} = \left[\frac{1}{p_0} + \frac{1}{3} \right] * \left[1 + \frac{R*T}{\eta*V_0} \right] \quad , \quad (\text{I.20.})$$

ahol p_0 az oldat határpolarizációja $\eta = \infty$ esetén, R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, V_0 a fluoreszkáló molekula térfogata a szolvátburokkal együtt. A fenti egyenlet szerint az $1/p$ és $1/\eta$ mennyiségek között lineáris összefüggés van, amely azonban a kísérletek tanúsága szerint általában nem teljesül. Közelebbről megvizsgálva a jelenséget, tekintsük a fenti összefüggésnek a τ_f fluoreszcencia és τ_r rotációs lecsengési időkkal kifejezett alakját:

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{3} = \left[\frac{1}{p_0} + \frac{1}{3} \right] * \left[1 + \frac{\tau_f}{\tau_r} \right] \quad . \quad (\text{I.21.})$$

Az η -ra vonatkozó kifejezés levezetésekor feltételezték, hogy a τ_f fluoreszcencia lecsengési idő független az oldat viszkozitásától, a polarizációfok szempontjából a τ_r változása a meghatározó, melynek nagyságát az oldat viszkozitása

befolyásolja. Ebben az esetben, amennyiben egyéb effektusok nem játszanak szerepet, a teljes polarizációs spektrumnak párhuzamosan kellene eltolódnia. Nincs információnk arra vonatkozóan, hogy ez a maximális p értékhez tartozó tartományban teljesül-e. Véleményünk szerint azonban nem teljesülhet a polarizációs spektrum vibrációs tartományában, ugyanis τ_f a kölcsönhatások erősségének η -val való változása miatt módosul.

I.10 a valódi polarizációs spektrum

A Perrin-formula (Perrin, 1929, 1934, 1936) alapján számított $p(\lambda, c, \eta)$ polarizációs spektrumokból a $p_0(\lambda)$ valódi polarizáció kiszámításához az (Marek N., 1960)-ben közölt gondolatmenet alapján a tapasztalati úton nyert Szvesnyikov-Feofilov-féle

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left[\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right] * \frac{k * T}{V * \eta} + A * c \quad (\text{I.22.})$$

összefüggésből indulhatunk ki, ahol $p_0 = p_0(\lambda)$, $p = p(\lambda, c, \eta)$, k a Boltzman-féle állandó, T az abszolút hőmérséklet, V a fluoreszkáló molekula térfogata, η az oldat dinamikus viszkozitása, τ a fluoreszcencia csillapodási ideje, A koncentrációtól és a viszkozitástól független állandó. A fenti egyenletből a Vavilov-féle elmélet alapján kikötéseket lehet tenni. Nevezetesen, ha fennáll az (I. 23.) összefüggés, akkor:

$$A = \text{const.} * \frac{1}{p_0} * \frac{3-p_0}{3} \quad (\text{I.23.})$$

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left[\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right] * \left[1 + \frac{k*T}{V*\eta} + a*c \right] \quad (\text{I.24.})$$

alakban írható a Szvesnyikov-Feofilov-féle egyenlet. A fenti összefüggés a Vavilov-elmélet alapján csak olyan kis koncentrációkra érvényes, amelyeknél nem lép fel a koncentrációs kioltás. Jablonski szerint, a koncentrációkra a fentinel lényegesen erősebb korlátozás áll fenn. Szerinte ugyanis a fenti összefüggés helyett kis koncentrációknál az (I.25) összefüggés áll fenn, ahol $p_0' = \text{sup}(p)$ és b a koncentrációtól független állandó.

$$\frac{1}{p_0'} - \frac{1}{3} = \left[\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right] * \frac{1+2*b*c}{1+\frac{4}{3}*b*c} \quad (\text{I.25})$$

Amennyiben bc kicsi, akkor az

$$\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} = \frac{1}{p_0} * \left[1 + \frac{2}{3} * b*c \right] \quad (\text{I.26.})$$

egyenlet érvényes. Hangsúlyozzuk, hogy a fentiek kiindulópontjául tapasztalati eredmények szolgáltak, valamint a Jablonszki-féle elméletet csak végtelen nagy viszkozitású oldatokra dolgozták ki. Ugyanakkor a mérési feladatok során a koncentrációkra vonatkozó Jablonszki-féle korlátozás

kielégítőnek bizonyult.

A Perrin-Ljovsin összefüggés az előzőek alapján az

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left[\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right] * \frac{a}{\eta} \quad (\text{I.27.})$$

alakba írható, amelyet átrendezve a következő összefüggéshez jutunk

$$\frac{1}{p_0} * \left[1 + \frac{a}{\eta} \right] = \frac{1}{p} + \frac{a}{3 * \eta} \quad , \quad (\text{I.28.})$$

valamint

$$p_0(\lambda) = p(\lambda, \eta) = p'(\lambda, \eta) * \frac{1 + \frac{a}{\eta}}{1 + \frac{p'(\lambda, \eta) * a}{3 * \eta}} \quad , \quad (\text{I.29.})$$

ahol $p'(\lambda, \eta)$ az η viszkozitású oldat polarizációs spektruma, a $p'(\lambda, \eta)$ jelenléte pedig azt igényli, hogy a $p'(\lambda, \eta)$ -t két különböző viszkozitású oldatra határozzuk meg, ekkor ugyanis lehetőség van az ismeretlen eliminációjára a fenti egyenletből. A két oldatra külön-külön érvényes a Perrin-Ljovsin formula, vagyis ha p_{i1} , p_{i2} jelöli az η_1 illetve η_2 viszkozitású oldat λ_i hullámhosszon mért polarizációját, p_{0i} pedig ugyanott a valódi polarizációt, akkor érvényes az (I.30.) összefüggés:

$$\begin{aligned} \frac{1}{p_{i1}} - \frac{1}{p_{0i}} &= \left[\frac{1}{p_{0i}} - \frac{1}{3} \right] * \frac{a}{\eta_1} , \\ \frac{1}{p_{i2}} - \frac{1}{p_{0i}} &= \left[\frac{1}{p_{0i}} - \frac{1}{3} \right] * \frac{a}{\eta_2} . \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

Átrendezés után:

$$\begin{aligned} \eta_1 * \left[\frac{1}{p_{i1}} - \frac{1}{p_{0i}} \right] &= \eta_2 * \left[\frac{1}{p_{i2}} - \frac{1}{p_{0i}} \right] , \\ \frac{1}{p_{0,i}} * [\eta_2 - \eta_1] &= \frac{\eta_2}{p_{i2}} - \frac{\eta_1}{p_{i1}} . \end{aligned} \quad (\text{I.31.})$$

p_{0i} -re megoldva kapjuk:

$$p_{0i} = [\eta_2 - \eta_1] * \frac{p_{i1} * p_{i2}}{\eta_2 * p_{i1} - \eta_1 * p_{i2}} . \quad (\text{I.32.})$$

Tekintettel arra, hogy a szerepére a későbbiek során még vissza fogunk térni, megemlítjük, hogy p_{0i} -t a fenti egyenletek valamelyikébe visszahelyettesítve a -t megkaphatjuk explicit formában:

$$a = 3 * \eta_1 * \frac{p_{0i} - p_{i1}}{3p_{i1} - p_{0i} * p_{i1}} . \quad (\text{I.33.})$$

I.11 A polarizációfok lépcsősen monoton változása

A polarizációfok szigorú körülmények között végzett vizsgálatával kimutatható, hogy az abszorpciós maximum környezetében a p értéke ingadozik, a maximumtól való távolság függvényében egyre jelentősebben eltér az abszorpciós maximumnál mért polarizációfoktól. A hosszúhullámú tartományra végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy p nem a teljes hosszúhullámú tartományban konstans, hanem csak a tartomány kisebb-nagyobb intervallumaiban. A kísérleti körülmények szigorúságán nem csupán a polarizációfok-mérő berendezés nagy érzékenységét értjük, hanem azt a tényt is, hogy az előző fejezetekben leírt depolarizációs hatásokat a minta elkészítésénél rendkívül körültekintő megfontolásokkal minimálisra kell csökkenteni (Ketskemény I., Marek N., Sárkány B., 1958). Így például a koncentrációt a Jablonski által megfogalmazott kritériumoknak megfelelően lehetőleg kicsinek kell választani, miközben a rotációs depolarizációt a nagy viszkozitású glicerin hozzáadásával szükséges csökkenteni. A szekunder fluoreszcencia depolarizáló hatásának kiküszöbölése érdekében a minta vastagságát a berendezés érzékenységének megfelelő határok között csökkenteni kell. A fentiek figyelembe vételével végzett mérések (Marek N., 1964, 1966) célja azonban nem csupán a p abszolút meghatározása volt, hanem a polarizációs spektrum struktúrájának megállapítása az

abszorpciós spektrum területén. Végeredményben csupán lényegretörő ismertetését adtuk az említett szigorításoknak, azonban véleményünk szerint ezek játszottak döntő szerepet abban, hogy a hosszúhullámú tartomány strukturáját sikerült meghatározni.

Itt szeretnénk kitérni a fenti vizsgálatok alapján tett megállapításokra (Marek N., 1960), melyek minden további elméleti megfontolásunk alapját képezik:

Az abszorpciós spektrum hosszúhullámú sávjának területén a polarizációfok monoton, mégpedig lépcsősen monoton változása figyelhető meg. Tekintettel arra, hogy a tükörszimmetria teljesülése Ljovsin elképzelése alapján az említett tartományban nem valószínű, a lépcsők ugyanakkor léteznek, a Szvesnyikov-Feofilov-formulával nem tüntethetők el, ezért a magyarázatot a vibrációs szerkezetben feltételezhetjük.

II. A továbbfejlesztett elmélet

II.1. Előzmények

A fluoreszkáló anyagok polarizációs tulajdonságainak szempontjából hosszú ideig uralkodott az az elképzelés, miszerint a polarizációfok egy-egy abszorpciós sáv területén konstans, a megfelelő abszorpciós és emissziós oszcillátorok párhuzamosak, illetve merőlegesek egymásra. Ljovsin (Ljovsin, 1924) és Fröhlich (Fröhlich, 1925, 1926) mutatták ki először, hogy a polarizációfok függ a gerjesztőfény λ_g hullámhosszától. A $p=p(\lambda_g)$ függvény - a polarizációs színekép - jellemző kapcsolatban van a vizsgált anyag abszorpciós spektrumával. A valódi polarizációs spektrum meghatározására többféle elképzelés született, melyek általában a különféle depolarizációs hatások elméleti figyelembevételére tettek kísérletet. A maximális határpolarizáció izotrop oldatokban, lineárisan polarizált fényel történő gerjesztés esetén, a hosszuhullámú abszorpciós sáv területén - feltéve, hogy az abszorpció és emisszió ugyanannak a lineáris oszcillátornak tulajdonítható - elméleti megfontolások alapján maximálisan 0.5 lehet. A mért polarizációs spektrumokból számított valódi polarizációs spektrumok által mutatott maximális határpolarizáció egyes esetekben jelentősen kisebb a fenti értéknél. Perrin az eltérés értelmezésére elliptikus

oszcillátorokat vezetett be (Perrin,1936), elliptikus polarizációt azonban akkor nem észleltek. Laffitte a molekula metallikus modelljének felhasználásával ért el eredményeket (Laffitte,1955). Jablonski háromdimenziós oszcillátorokat vezetett be a jelenség értelmezésére (Jablonski,1955) és Laffitte modelljét a háromdimenziós oszcillátor síkbeli esetének tartja. Gurinovics (Gurinovics,1958) szerint nincs szükség a molekula orientációjának vizsgálatára, ugyanis véleménye szerint a határpolarizáció azért kisebb 0.5-nél, mert az abszorpciós és emissziós oszcillátorok ugyanabban a fluoreszkáló molekulában különböznek. Szükségesnek tartjuk kiemelni, hogy Gurinovics és munkatársai (Gurinovics,1959) nem oszcillátorokról illetve oszcillátorirányokról beszélnek, hanem átmeneti dipolmomentumokról és azok orientációjáról. Az abszorpciós és emissziós oszcillátorok különbözőségéből származó polarizációfok csökkenést elméletileg Perrin számította ki. Eszerint - ha a kétféle oszcillátor által bezárt szög α , a polarizációfokot az (II.1) alapján határozhatjuk meg.

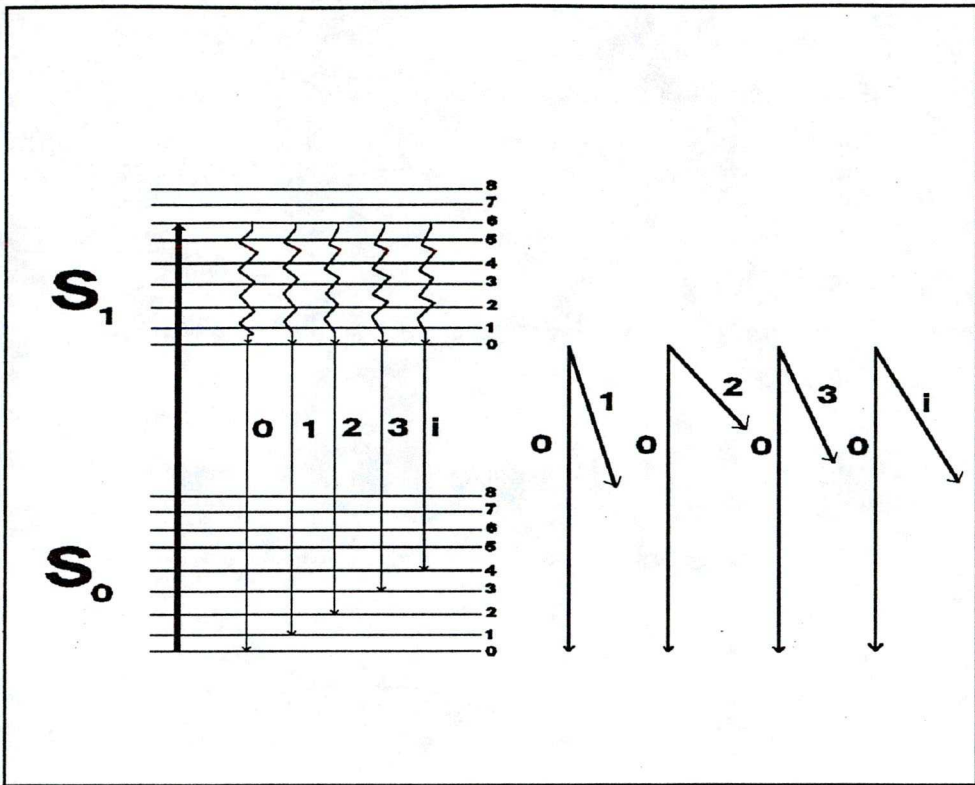
$$p(\lambda) = \frac{3 \cdot \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3} \quad (\text{II.1.})$$

A formula levezetéséhez tartozó, molekulahalmazra extrapolált elmélet feltételezi, hogy valamennyi molekulához rögzített abszorpciós és emissziós oszcillátor által bezárt α szög azonos. Ismert, hogy ez az elméleti határeset az

oszcillátorok energetikai szelekciójával valósítható meg mind az abszorpciós, mind az emissziós oldalon elhelyezett monokromátorral. A fluoreszcencia általában kis intenzitásának következtében, a kívánt kis sávszélességek miatt ez többnyire nem valósítható meg. Ezért az α szögeket csupán átlagértékeknek tekinthetjük, amennyiben őket a kísérleti p -ből kívánjuk meghatározni. Esetünkben az α szögeket kvantumkémiai módszerrel számítjuk, és bemutatjuk, hogy az egyes α szögek részesedését az átlagban éppen a feltételezett relaxációs mechanizmus határozza meg.

II.2. Határpolarizáció

Ismert, hogy fluoreszkáló oldatok esetében alapállapotú fluoreszcencia valósul meg, tehát a fluoreszcencia az S_1 első gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotából indul ki és az átmeneti dipolusmomentumok az alapállapot különböző vibrációs állapotaiba mutatnak. Ennek megfelelően egyidejűleg több, eltérő irányú oszcillátor sugároz (II.1.ábra). Polarizációs méréseink során a csaknem teljes emissziós tartományba kisugárzott fényintenzitást mértük. Ennek következtében valamennyi emissziós oszcillátor jelen volt a fluoreszcencia spektrumban. Eme oszcillátorok irányai nem



II.1.ábra Különböző irányú emissziós oszcillátorok

esnek egybe, hanem a tiszta elektronátmenet oszcillátorával különböző szögeket zárnak be attól függően, hogy a tiszta elektronátmenet a gerjesztés során milyen vibrációs átmenettel kombinálódik. Ezért az említett emissziós oszcillátorok többsége még a tiszta elektronátmenetnél történő gerjesztés esetében sem esik egybe az abszorpciós oszcillátorral. Ljovsin, Perrin és Jablonski szerint definiálható egy átlag emissziós oszcillátor, melyet az alábbi összefüggés határoz meg:

$$b = \overline{\sin^2 \alpha_i} \quad (\text{II.2.})$$

A b tehát - Jablonski megfogalmazásában - az egyetlen abszorpciós és az emissziós átmenetek dipolmomentumai által meghatározott szögek szinuszai négyzetének középértéke. A fentiek alapján érthető, hogy olyan mérőberendezéssel, amely a fluoreszcenciafényt széles spektrumtartományban detektálja, a maximális határpolarizáció értéke biztosan kisebbnek adódik 0.5-nél még abban az esetben is, ha a valódi polarizációs spektrumot a különböző viszkozitású oldatok méréséből kiszámítjuk.

II.3. Relaxáció a gerjesztett elektronállapotban

Tájékoztató jellegű kvantumkémiai számításaink alapján az emissziós oszcillátoroknak az abszorpciós oszcillátorral bezárt szöge az átmenet energiájával nem mutat monoton kapcsolatot, hanem rendszertelenül változik. Tekintettel arra, hogy a kísérletek tanúsága szerint a polarizációfok a hosszuhullámú abszorpciós sáv területén monoton változik, valamint az a tény, hogy az abszorpciós és emissziós oszcillátorok irányai a gerjesztési energia monoton változása mellett rendszertelenül változnak arra mutat, hogy a fluoreszcencia folyamatát egy - a gerjesztett elektronsávon

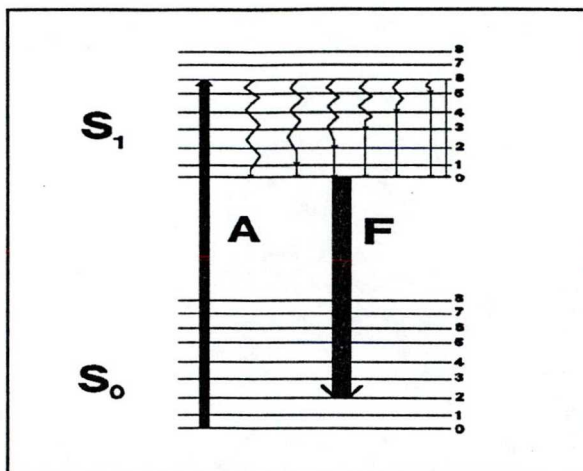
belül működő - a Kasha-relaxációk mellett ható belső mechanizmus szabályozza. Ez a belső mechanizmus elképzelésünk szerint a következő:

Ismert, hogy az abszorpciós és fluoreszcencia spektrumok tükörszimmetriája oldatokban arra mutat, hogy az emittáló elektronállapot élesen definiált, mégpedig a gerjesztett elektronállapot legalsó vibrációs szintjére lokalizálható. Ennek az a következménye, hogy a gerjesztett elektronsávon belül a $v_i(0,0,\dots,0,0)$ alap és ugyanezen gerjesztett állapot közötti tiszta elektronátmenet energiájánál nagyobb energiájú gerjesztés esetében a gerjesztett elektronsávban a fluoreszcenciát megelőzően energetikai átrendeződés megy végbe. Ez az energetikai átrendeződés elképzelésünk szerint alapvetően kétféleképpen megy végbe:

1. Sugárzásmentes Kasha-relaxációk révén (jelölés: $\backslash\backslash\backslash/->$)
2. Radiatív úton (jelölés: $----->$)

1. Sugárzásmentes átmenet esetén a fluoreszkáló molekulát körülvevő molekulák elsősorban mechanikai - de nem elhanyagolható mértékű elektromágneses (pl. dipolus-dipolus) - kölcsönhatás révén a molekula elektronfelhőjére az átmenet dipolusmomentumának irányába az átmenet nagyságával arányos impulzusmomentummal hatnak. Ezen keresztül a molekula atommagjai igyekeznek követni az elektronfelhő változásait,

miközben a molekula a környezetével állandó kölcsönhatásban van. Elegendően hosszú - 10^{-7} s - idő alatt a rendszer ismét egyensúlyba kerül, azonban az az impulzusmomentum, amelyet a molekula a környezetétől



kapott és amely az energetikai átrendeződést elősegítette, a fluoreszkáló molekulának a térbeli irányítottságát megváltoztatja, tekintettel arra, hogy az említett impulzusmomentum nem távozik a rendszerből. Emiatt a molekula emissziós oszcillátorának iránya gyakorlatilag megegyezik az abszorpciós oszcillátoréval, hiszen az elektronfelhőjének megváltozása következtében fellépő impulzusmomentumot a molekula a környezetétől kapta, így a molekulaváz mintegy befordul az elektronfelhő után. Természetesen ez nem azt jelenti, hogy az elektronfelhő változását a magkoordináták prompt változása követi, hanem az említett jelenség a molekula és környezete kölcsönhatássorozatának következménye. Lényeges, hogy az alapállapotú fluoreszcencia megvalósításához szükséges gerjesztett elektronállapotú vibrációs alapállapot elérése Kasha-relaxációval fokozatosan történik - amennyiben

II.2. ábra Relaxációk a gerjesztett elektronállapotban



molekulahalmazra extrapolálunk - tehát a molekulák csaknem valamennyi vibronikus állapotot érintik, a gerjesztett vibrációs szintről mintegy lefolynak az alapállapotba. A folyamat azonban valószínűleg időben nemlineáris, ezért leírása további megfontolásokat igényel.

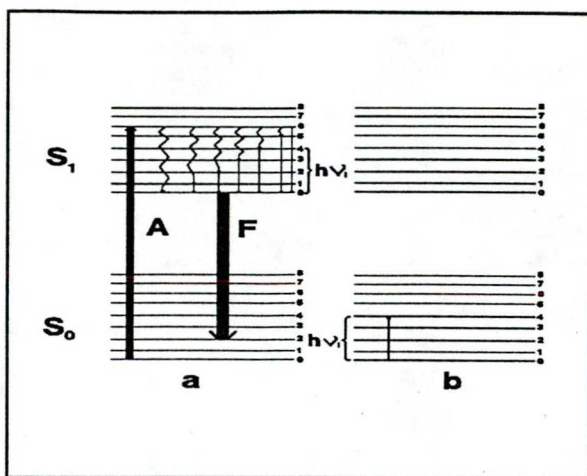
2. Amennyiben a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotának elérése radiatív úton történik, akkor a vibrációs alapállapotba jutás mechanizmusát egy - esetleg több-foton kibocsátása kíséri, aminek következtében a rendszerből - de a molekula környezetéből biztosan - éppen az az impulzusmomentum távozik, amit az elektronfelhő megváltozása meghatároz. Tehát nem szükséges, hogy a fluoreszkáló molekula a környezetével impulzusmomentumot cseréljen. Ennek következtében a molekulaváz orientációja nem változik a gerjesztett elektronsáv energetikai átrendeződése során.

II.4. A detektálás korlátai

A jelenség igazolása szempontjából kézenfekvőnek tűnik az említett infravörös sugárzás detektálása. Fentebb említettük, hogy ez nem feltétlenül valósítható meg, ugyanis elképzelhető, hogy a kisenergiájú foton csak a fluoreszkáló molekula közvetlen környezetéből távozik, az alapállapotú molekulák azt újra abszorbeálják (II.3. ábra).

Kvantumkémiai megfontolások alapján ismert, hogy gerjesztett

elektronállapotban az atomok közt ható erőket jellemző erőállandók általában kismértékben különböznek az alapállapot erőállandóitól, aminek következtében az alap és gerjesztett elektron-



II.3. ábra. Alapállapotú abszorpció

-többnyire csak az azonos normálmódusokra-megegyeznek.

Emiatt a molekula gerjesztett

elektronállapotának vibrációs energetikai átrendeződése során emittált foton egy alapállapotú molekulát gerjeszthet. További nehézséget okoz, hogy az említett reabszorpció kiküszöbölése érdekében nem változtathatjuk szabadon az oldat koncentrációját. Ugyanis a fenti kisenergiájú foton kibocsátása csak akkor jöhet létre, ha az oldat fluoreszkál, tehát olyan koncentráció mellett dolgozunk, amelynél a fluoreszcencia szempontjából nem lép fel koncentrációs kioltás. Ez a koncentrációtartomány azonban nem feltétlenül esik egybe azzal a koncentrációtartománnyal, ahol nem következik be a gerjesztett elektronállapot energetikai átrendeződése következtében kibocsátott kisenergiájú foton alapállapotú abszorpciója.

II.5. Megszorítások a mérési körülményekre

Mindkét folyamattal kapcsolatban szeretnénk egy észrevételt tenni. Az alapállapotú fluoreszcencia oldatok esetében azért mehet végbe, mert a gerjesztett vibrációs állapot élettartamához viszonyítva a vibrációs relaxáció rövidebb idő alatt zajlik le. Azt is mondhatjuk, hogy a vibrációs relaxáció átmeneti valószínűsége lényegesen nagyobb az SVL fluoreszcencia átmeneti valószínűségénél. Ugyanakkor említettük, hogy a sugárzásmentes relaxáció során a molekulák a vibrációs szintek nagyobb részét érintik. Ezekhez a vibrációs szintekhez viszont külön-külön tartozik egy, a vibrációs alapállapotba mutató átmeneti momentum, ennek megfelelően egy átmeneti valószínűség, amely a fluoreszkáló molekulák esetében az elektron alapállapotba történő SVL fluoreszcencia átmeneti valószínűségénél a számítások szerint lényegesen nagyobb. Így a gerjesztett vibrációs állapotból a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába jutás során az említett két folyamat verseng egymással.

Végezetül szeretnénk megemlíteni, hogy az oldószer a lépcsős szerkezet kialakítását befolyásolja. Legyen K_{nr} a sugárzásmentes relaxációk sebességi állandója, k_r pedig a sugárzásos relaxációké az i -edik vibrációs szintről. Vezessük be a következő jelölést:

$$q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{II.3.})$$

Ebben az esetben q azt fejezi ki, hogy a molekuláknak hányad része fog radiatív úton a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába jutni. A k_r a fluoreszkáló molekulára jellemző sebességi állandó, amely arányos az átmeneteknek megfelelő átmeneti valószínűséggel. A k_{nr} két részre bontható. Egyik része a molekulára jellemző állandóként kezelhető - például konformációváltozással ^pkapcsolatos sugárzásmentes relaxáció - , a másik része pedig az oldószermolekulák és az adott molekula kölcsönhatásának következménye, így természetesen függ az oldószer anyagi minőségétől. Ez utóbbinak megfelelően - a később részletesen ismertetett okokból - a polarizációs spektrum lépcsős szerkezete csak olyan oldatok esetében figyelhető meg, melyeknél a k_r a k_{nr} -el összemérhető, vagy annál jóval nagyobb. Ez a magyarázata annak, hogy a lépcsős polarizációs spektrum megfigyelésére csak szerencsésen választott - az említett kritériumoknak megfelelő - oldószerek esetében van lehetőség.

II.6. A vibrációs szerkezet

Ismert, hogy a fluoreszkáló molekulák nagyobb része szobahőmérsékleten és oldatban a vibrációs és elektron alapállapotban van. Ugyanakkor - harmonikus közelítésben - a

gerjesztés szempontjából azok az elektronátmenetek rendelkeznek nagy átmeneti valószínűséggel, amelyekhez - nulladik közelítésben a Franck-Condon elvtől eltekintve - valamely vibrációs kvantumszám ± 1 változása érvényes. Ez azt jelenti, hogy abszorpcióban - az említett közelítések mellett - az elektronátmenetekhez többnyire a gerjesztett elektronállapot normálrezgéseikhez tartozó átmenetek kombinálódnak.

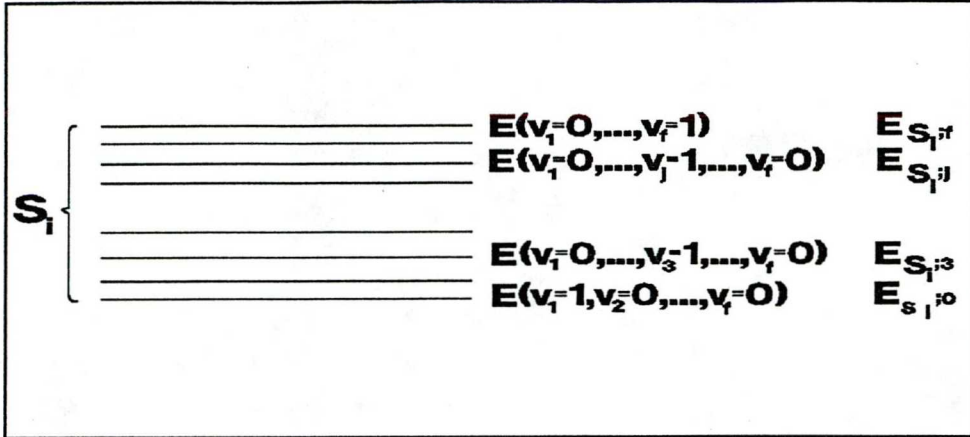
A továbbiakban a normálrezgésekhez tartozó energiaszinteket fogjuk megkülönböztetni oly módon, hogy az elektronenergiát egy az elektrontermre, és egy, a vibrációs állapotra jellemző indexel látjuk el (pl.: $E_{S_i; i}$). Ismert, hogy a vibrációs energia a független normálmódusok számával megegyező számú vibrációs kvantumszámmal jellemezhető (Gribov, 1979):

$$E(v_1, v_2, \dots, v_f)$$

A fentiek értelmében egyenlőre csak azokat az átmeneteket vizsgáljuk, amelyekre valamely $\Delta v_i = \pm 1$ változás érvényes. Figyelmet kívül hagyjuk tehát a felharmonikusokat és a kombinációs átmeneteket. Így az $S_{i; k}$ indexek azt jelentik, hogy az S_i elektronterm $v_k = 1$ vibrációs elektronszintjéről van szó, miközben a többi $v_j = 0$ minden $j \neq i$ -re. Másfelől a v_j kvantumszámokat olyan sorrendben helyezzük el, hogy teljesüljön az alábbi energetikai reláció:

$$\begin{aligned}
 E(v_1=0, v_2=0, \dots, v_{i-1}=1, v_i=0, v_{i+1}=0, \dots, v_f=0) &= E_{S_i; i-1} \\
 E(v_1=0, v_2=0, \dots, v_{i-1}=0, v_i=1, v_{i+1}=0, \dots, v_f=0) &= E_{S_i; i} \\
 E(v_1=0, v_2=0, \dots, v_{i-1}=0, v_i=0, v_{i+1}=1, \dots, v_f=0) &= E_{S_i; i+1}
 \end{aligned}$$

$$E_{S_i; i-1} \leq E_{S_i; i} \leq E_{S_i; i+1}$$



II.4. ábra A vibrációs energiaszintek jelölés rendszere

Igy az egy elektronsávon belüli vibrációs szintek energetikai sorrendjét pontosan az i index fogja meghatározni. Hangsúlyozzuk azonban, hogy az i nem kvantumszám, csupán a kvantumszámok indexe. Jelölje továbbá $E_{S_i;0}$ a vibrációs alapállapot energiáját az S_i elektrontermben. Ismert, hogy a tiszta vibrációs sugárzásos átmenetek harmonikus közelítésben tiltottak. Ugyanakkor az infravörös spektroszkopiából tudjuk, hogy ilyen átmenetek megvalósulnak, mégpedig oly módon, hogy az infravörös spektrumok kialakításában az alapharmonikusokhoz tartozó átmenetek szerepelnek legnagyobb súllyal. Ennek megfelelően az $E_{S_0; i} \rightarrow E_{S_0; 0}$ átmenetekhez hasonlóan az $E_{S_i; i} \rightarrow E_{S_i; 0}$ átmenetekhez tartozó átmeneti valószínűségek is különbözhetnek

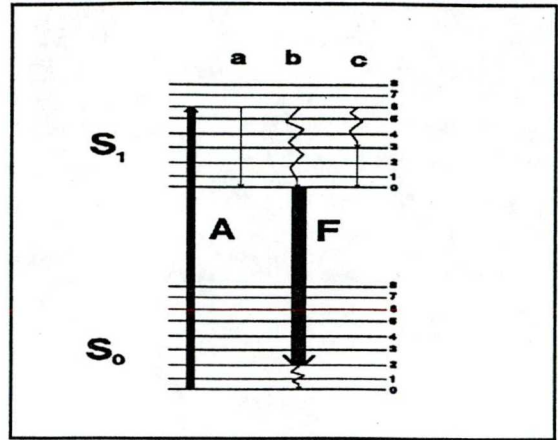
zérustól. Az említett átmenetek jellemzésére a továbbiakban az energia indexeit fogjuk használni.

II.7. Relaxáció a gerjesztett elektronállapotban

Hasonlóan ahhoz, ahogy az $(S_0; i) \rightarrow (S_0; 0)$ átmenetek az alapállapotban kialakítják az infravörös spektrumot, a gerjesztett elektronállapotban ugyanúgy létrejöhetnek az $(S_i; j) \rightarrow (S_i; 0)$ átmenetek. A gerjesztett elektronállapotban ez utóbbiak megvalósulásának mindenképp előtti feltétele, hogy az $(S_i; j) \rightarrow (S_k; u)$ ($k < i; j, u = 1, 2, \dots$) elektronátmenettel kombinálódó vibrációs átmenetek átmeneti valószínűségei jóval kisebbek legyenek, mint az egy elektronsávon belüli $(S_i; j) \rightarrow (S_i; 0)$ átmenetekhez tartozó átmeneti valószínűségek.

A gerjesztett elektronsávon belül - különösen oldatok esetében - a korábban ismertetett sugárzásos átrendeződés mellett, a Kasha-szabály értelmében (Szóke J., 1987), sugárzásmentes relaxációk is jelen vannak. Ennek megfelelően az S_0 alapállapotból az S_1 gerjesztett elektronállapot j -edik vibrációs állapotába gerjesztett molekula mind az a-val jelzett sugárzásos, mind a b-vel jelzett sugárzásmentes úton a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába juthat.

Tudjuk, hogy a sugárzásmentes relaxációkra vonatkozóan nincsenek kiválasztási szabályaink, aminek következtében a sugárzásmentes átmenetek szempontjából nem tiltott az $(S_1; j) \rightarrow (S_1; k)$ átmenet, ahol k nem kötelezően zérus. Ugyanakkor nyilvánvaló, hogy az $(S_1; j) \rightarrow (S_1; 0)$ átmenetek átme-



II.5. ábra Különböző típusu relaxációk

neti valószínűsége nem szükségképpen egyezik meg az $(S_1; k) \rightarrow (S_1; 0)$ átmenetekhez tartozó átmeneti valószínűséggel. Így az $(S_1; j)$ állapotba gerjesztett molekula az $(S_1; j) \rightarrow (S_1; 0)$ és $(S_1; j) \rightarrow (S_1; 0)$ átmenetek helyett az $(S_1; j) \rightarrow (S_1; k)$ utat is választhatja. Azonban ha az $(S_1; k) \rightarrow (S_1; 0)$ átmenet átmeneti valószínűsége nem zérus, akkor a sugárzásos átmenet létrejöhet. Ezért a molekula a c-vel jelzett folyamattal is az alapállapotba juthat.

II.8. Feltételezések

A továbbiakban feltételezzük, hogy az ismertetett relaxációs folyamatok együttes hatása eredményezi a polarizációs spektrumok lépcsős szerkezetének kialakítását. Számításainkat a hosszuhullámú abszorpciós sáv területére

végezzük el, majd ezt követően terjesztjük ki a teljes spektrumra.

A probléma első megközelítése során nem vizsgáljuk részleteiben, hogy a sugárzásmentes relaxáció milyen szabályok szerint töltheti fel a vibrációs szinteket. Csupán a következő feltételezésekkel élünk:

1. Amennyiben a molekulákat a gerjesztő fény hullámhosszának alkalmas megválasztásával valamely $(S_1; j)$ állapotba juttatjuk, akkor a sugárzásmentes relaxációk révén a molekulahalmaz valamennyi olyan vibrációs szintet érinti, amelyet az elektronátmenethez kapcsolódó normálmódusok meghatároznak. Ennek értelmében valamennyi $(S_1; j) \rightarrow (S_1; 0)$ ($k < j$) sugárzásos átmenet létrejöhethet.

2. Jelöljük $(S_1; f)$ -el az S_1 elektronállapot legmagasabb energiájú olyan vibrációs állapotát, ahol f még normálmódus - nem felharmonikus és az alapharmonikusokhoz viszonyítva nem kombinációs állapot - indexe. Ekkor tudjuk, hogy f a korábban használt jelöléseink szerint az energia kifejezésében az utolsó vibrációs kvantumszám indexe. Feltételezzük, hogy a sugárzásmentes relaxáció olyan tulajdonságú, hogy a fenti gerjesztés esetében úgy tölti fel az alacsonyabb energiájú vibrációs szinteket, hogy az egyes nivókról létrejövő emisszió - melynek eredményeként a molekula a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába jut - létrehozza az egyes normálmódusokhoz tartozó infravörös spektrumot, mégpedig

az átmeneti valószínűségekből számítható intenzitással. Hangsúlyozzuk, hogy ez első közelítése a problémának, ami lényegében azt jelenti, hogy a sugárzásmentes relaxáció biztosítja a vibrációs szintek egyenlő populációját a sugárzásos relaxációt megelőzően.

3. Legyen a gerjesztett elektronállapot radiatív vibrációs relaxációinak intenzitása I_j , ahol I_j az $(S_1; j) \rightarrow (S_1; 0)$ átmenetekhez tartozik. Ekkor a sugárzásos relaxációk összintenzitása:

$$\sum_{j=1}^f I_j = I \quad (\text{II.4.})$$

Jelöljük továbbá q_f -el a fluoreszcencia kvantumhatásfokát. Ekkor - amennyiben a molekulahalmaz által abszorbeált sugárzás intenzitása I_A - a fluoreszcencia intenzitása :

$$I_F = I_A * q_F \quad (\text{II.5.})$$

A Vavilov-szabály értelmében q_f egy abszorpciós sáv területén konstans.

II.9. A fluoreszcencia belső kvantumhatásfoka

Nyilvánvaló, hogy a fenti közelítésben a molekulák bizonyos hányada tisztán sugárzásmentes Kasha-relaxációval jut az alapállapotba, más részük a relaxációnak legalább egy részét sugárzásos úton teszi meg. Az I_f fluoreszcencia-intenzitást

létrehozó átmenetek azonban azzal a közös tulajdonsággal rendelkeznek, hogy mindegyik - oldatokról lévén szó - a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotából indul ki, függetlenül attól, hogy ebbe az állapotba sugárzásos vagy sugárzásmentes úton jutott-e a molekula. A fluoreszcencia belső kvantumhatásfokát a következő összefüggéssel értelmezzük:

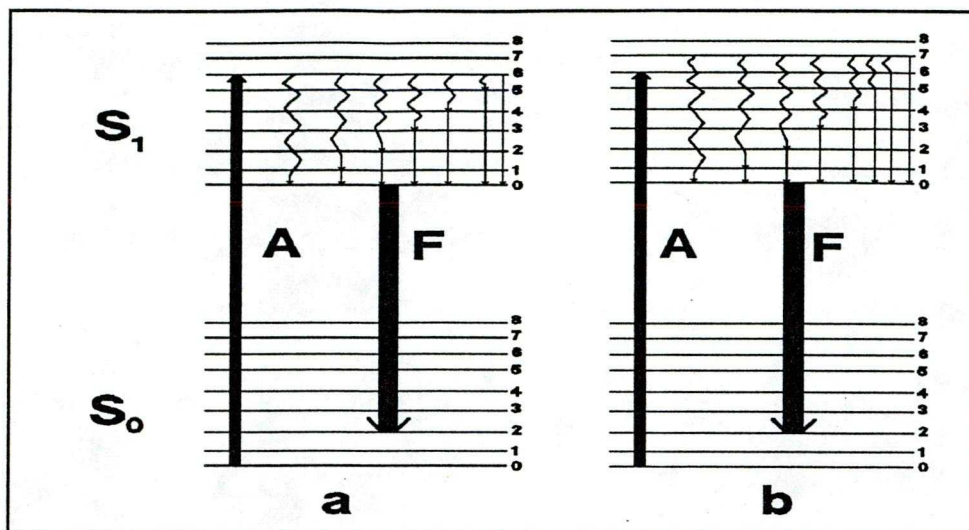
$$Q^i = \sum_{j=1}^f \frac{I_j}{I_F} = \sum_{j=1}^f \frac{I_j}{I_A * Q_F} \quad (\text{II.6.})$$

A q^i tehát az a hányados, amely az adott elektronsávon belül sugárzással maximálisan a vibrációs alapállapotba jutó, és a fluoreszcenciasugárzást létrehozó összes molekula számának arányát fejezi ki. A továbbiakban feltételezzük, hogy amennyiben a gerjesztés valamely $k < f$ szintre történt, akkor a sugárzásos és a tiszta sugárzásmentes relaxációk arányát a

$$Q_k^i = \sum_{j=1}^k \frac{I_j}{I_F} = \frac{\sum_{j=1}^k I_j}{I_F * (1 - Q^i) + \sum_{i=1}^f I_i} \quad (\text{II.7.})$$

hányados fejezi ki. Ez összhangban van azzal a kvantumkémiai képpel, mely szerint a molekuláknak annál nagyobb hányada fog sugárzásos úton a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába jutni, minél több olyan vibrációs szintnek a sugárzásmentes relaxációval történő feltöltése lehetséges, amelyekről a radiatív relaxáció megengedett. Két különböző

gerjesztésre vonatkozó folyamatot a (II.6.) ábrán rajzoltuk fel.



II.6.ábra Különböző energiájú gerjesztések eltérő relaxációkat eredményeznek

Az a-val jelzett folyamatban a gerjesztett elektronsáv 7. vibrációs szintjére gerjesztettük a molekulákat, így a lehetséges sugárzásos átmenetek csak az első hét szintről történhetnek. Megszorításaink értelmében a kombinációs átmenetek tiltottak, így az infravörös vibrációs spektrumban az említett öt vibrációs átmenetnek megfelelő spektrumvonalak fognak megjelenni. Ez természetesen nem azt jelenti, hogy valamennyi átmenet megfigyelhető, hiszen ez utóbbinak az is feltétele, hogy a megfelelő átmeneti valószínűségek nem lehetnek zérussal egyenlők.

Ha a molekulákat a b-vel jelzett módon a 8. vibrációs

szintre gerjesztjük, akkor az előbbi folyamathoz hasonlóan 8db vonal jelenhet meg a vibrációs színekben. A molekuláknak most - a (II.6) egyenletnek megfelelően - az előbbinél kisebb része fog sugárzásmentes relaxációval a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába jutni.

II.10. Az abszorpciós és emissziós oszcillátorok szöge

A II.3. fejezetben tett megállapításaink értelmében feltételezzük, hogy amennyiben egy molekula sugárzásmentes relaxációval jutott a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába, akkor az innen kiinduló fluoreszcenciasugárzás polarizációs iránya az abszorpció polarizációs irányával megegyezik - feltételezve, hogy emisszióban csak a tiszta elektronátmenet megfigyelésére szorítkozunk. Ellenkező esetben az abszorpciós és emissziós oszcillátorok -az átmeneti dipolusmomentumokból számítható- α szöget zárnak be egymással. Ez a szög oly módon számítható, hogy az emisszióhoz tartozó tiszta elektronátmenet \underline{e} vektorához hozzáadjuk a gerjesztett elektronállapot vibrációs átmeneteihez tartozó \underline{u}_m vektorokat, és az így meghatározott \underline{a}_m abszorpciós átmenetek és az \underline{e} vektorok által bezárt α_m szögek kiszámíthatók.

Azokban az esetekben, amikor az abszorpciós és emissziós oszcillátorok a fluoreszcencia folyamatában nem esnek egybe, hanem α_m szöget zárnak be, a polarizációfok értékét Perrin (PERRIN, 1934) határozta meg. Eszerint a α_m szögek és a hozzájuk tartozó p_m^0 polarizációfok között a következő összefüggés áll fenn:

$$p_m^0 = \frac{3 \cdot \cos^2 \alpha_m - 1}{\cos^2 \alpha_m + 3} \quad (\text{II.8.})$$

II.11. Az elméleti polarizációs spektrum

Tegyük fel, hogy az $(S_1; m) \rightarrow (S_1; 0)$ sugárzásos átmenetek azt eredményezik, hogy az abszorpciós és emissziós oszcillátorok egymással α_m szöget zárnak be. Ez azt jelenti, hogy a polarizációfok

$$\Delta p_m^0 = 0.5 - p_m \quad (\text{II.9})$$

értékkel és

$$\frac{I_m}{I_F} = \frac{I_m}{I_A \cdot Q_F} \quad (\text{II.10})$$

súllyal módosítja a megfelelő polarizációfok értékeket. A k-adik szintre gerjesztett molekulahalmaz esetében ez azt

jelenti, hogy a polarizációfok a $j < k$ szintek radiatív relaxációja révén

$$\Delta p_m = \sum_{m=1}^k \frac{I_m}{I_F} * \Delta p_m^0 = \sum_{m=1}^k \frac{I_m}{I_F} * (0.5 - p_m) \quad (\text{II.11})$$

eltérést eredményez a polarizációs spektrumban.

Ennek megfelelően a polarizációfok az egyes polarizációfok értékek számtani középértékeként számítható ki :

$$p_k = 0.5 * (1 - q^i + \sum_{i=k+1}^f \frac{I_i}{I_F * q^i}) + \sum_{j=1}^k \frac{I_j}{I_F * q^i} * p_j^0 \quad (\text{II.12})$$

A $q^i=1$ esetben a formula jelentősen egyszerűsödik. Azonban ebben az esetben is lesz olyan p_j^0 , amely 0.5 -^tel egyenlő, hiszen nem kizárt olyan vibrációs átmenet a gerjesztett elektronsávon belül, amelynek átmeneti momentuma az elektronátmenettel párhuzamos. Másrészt emisszióban természetesen a tiszta elektronátmenet mellett az alapállapot vibrációs szintjeivel kombinálódó elektronátmenetek is megjelennek. Ez meghatározza a polarizációfok mérhető maximális értékét a hosszuhullámú abszorpciós sáv területén. Jelöljük ezt a határpolarizációfok értéket p^0 -al. Ekkor minden - a fenti formulában szereplő - eltérés első közelítésben p^0 -hoz viszonyítva értendő. Így

$$p_k = p^0 * (1 - q^i + \sum_{i=k+1}^f \frac{I_i}{I_F * q^i}) + \sum_{j=1}^k \frac{I_j}{I_F * q^i} * (p^0 - 0.5 + p_j^0) \quad (\text{II.13})$$

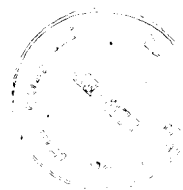
A fenti összefüggésben szereplő

$$p^0 - 0.5 + p_j^0 \quad (\text{II.14})$$

kifejezés természetesen közelítés, hiszen a tiszta elektronátmenet oszcillátora a p_j^0 által meghatározott szöget zár be az abszorpciós oszcillátorokkal, így a lehetséges tiszta elektronátmenetek irányai emisszióban egy kúpfelületen helyezkednek el az abszorpciós oszcillátor körül. Ugyanakkor a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotából kiinduló és az alapállapot valamely vibrációs állapotába mutató átmeneti momentumok átlagosan a p^0 által meghatározott szöget zárnak be az említett kúpfelületen elhelyezkedő tiszta elektronátmenet oszcillátorával. Ha a fenti geometriai elrendezésre elvégezzük a számításokat, akkor a fenti kifejezéstől annál nagyobb eltérést tapasztalunk, minél nagyobbak a p_j^0 és p^0 által meghatározott szögek.

II.12. Kapcsolat az infravörös spektrummal

A továbbiakban azt vizsgáljuk meg, hogy hogyan közelíthetjük formalizmusunkat a gyakorlati mérések során megfigyelt abszorpciós és fluoreszcencia spektrumokkal összhangban a folytonos spektrumokhoz. Ennek érdekében a hullámhossztól és így a hullámszámtól függő mennyiségeinket argumentummal látjuk el. Ilyenek $I_A(\nu), I_F(\nu), I_i(\nu), I_j(\nu)$ és



természetesen p_k helyett $p(v)$, ahol v -vel jelöltük a hullámszámot. Ekkor az összegzés helyett integrálásra áttérve a következő kifejezéshez jutunk:

$$p(v) = p_0 * [1 - q^i + \int_v^{v_s} \frac{I(v_x - v_i)}{I_F(v) q^i} dv_x] + \int_{v_i}^v \frac{I(v_x - v_i)}{I_F(v) * q^i} [p_0 - 0.5 + p^0(v_x)] dv_x, \quad (\text{II.15})$$

ahol v_s és v_i az első gerjesztett elektronsáv sávhatárai a gerjesztés szempontjából, hullámszámban kifejezve.

Előző megállapításaink alapján nyilvánvaló, hogy $I(v)$ vonalas szerkezetű és az $I(v_j)$ $j=1, 2, \dots, f$ hullámszámoknál nem zérus, másutt határozatlan konstans, hiszen a szorzat egyébként zérus.

Ugyanakkor az is egyértelmű, hogy $I(v)$ zérustól eltérő értékei az infravörös tartományba esnek, hiszen vibrációs átmenetekről van szó. Ennek megfelelően $I(v)$ argumentumát úgy írtuk fel, hogy az a sávhatárok között számított integrálban az infravörös tartományba essen. Ezt $I(v - v_i)$ -vel jelöltük, ahol v_i az első elektrongerjesztés frekvenciája.

II.13. Az emissziós oszcillátorok

Végezetül a következőkre szeretnénk felhívni a figyelmet. Számításaink során azzal a szóhasználattal éltünk, hogy a gerjesztett elektronállapot valamely vibrációs állapotába

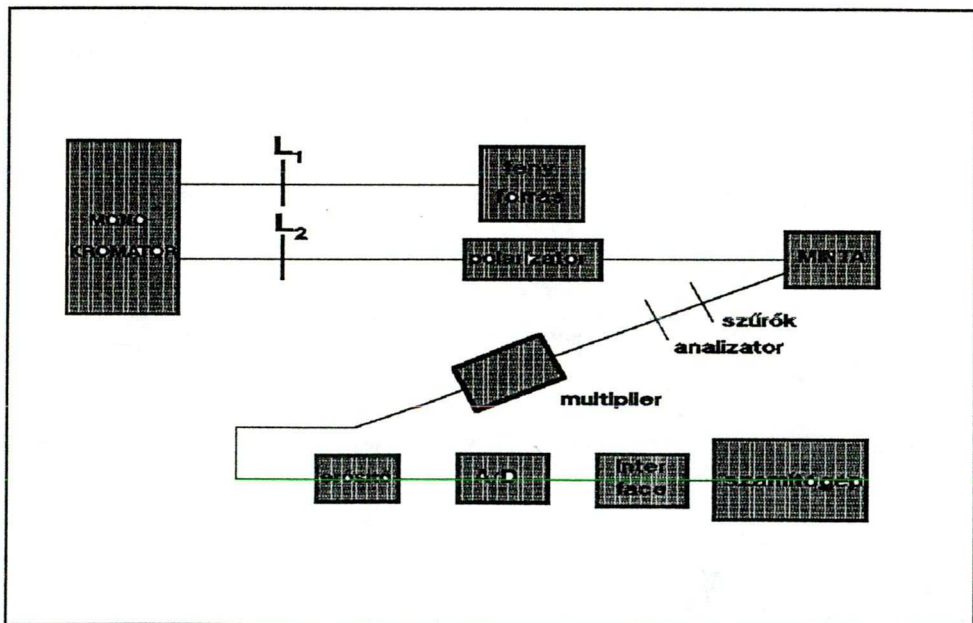
juttatott molekulahalmaz a sugárzásmentes Kasha és a sugárzásos relaxációk kombinációjával jut a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába. Emiatt úgy tűnhet, hogy a folyamat során impulzusgerjesztést tételeztünk fel, holott méréseinket folytonos gerjesztés mellett végeztük el. Hangsúlyozni szeretnénk, hogy formuláinkban intenzitások szerepelnek, melyeket - bár elméleti úton - az infravörös rezgési spektrumokkal és az abszorpciós spektrummal kapcsoltunk össze. Ha lehetőségünk volna a gerjesztett elektronállapotú infravörös emisszió mérésére, akkor az abszorpciós és a fluoreszcenciaspektrumok ismerete mellett csak a $p^0(\nu_x)$ függvény meghatározására lenne szükségünk ahhoz, hogy a polarizációs spektrumot polarizációs mérések nélkül meghatározzuk. Azonban a $p^0(\nu_x)$ függvényt - $I(\nu)$ -höz hasonlóan - számításaink során kvantumkémiai módszerekkel határoztuk meg. Megfordítva gondolatmenetünket, a $p(\nu)$ ismeretében - sajnos rendkívül bonyolult összefüggéssel - $p^0(\nu_x)$ kiszámítható. Ez azért rendkívül jelentős, mert a számításokból egyértelműen kiderül, hogy egy meghatározott frekvencián mért polarizációfok értékekből Perrin formulájával nem határozható meg egyértelműen az abszorpciós és emissziós oszcillátorok által bezárt szög. A tiszta elektronátmeneteknél nagyobb energiájú gerjesztések esetében ugyanis a molekula belső tulajdonságainak hatására több, különböző nyílásszögű kúp felületén helyezkednek el az emissziós oszcillátorok. Ez

még abban az esetben is fennáll, ha a megfigyelést monokromátorral, csak meghatározott energiájú emisszióra korlátozzuk. A mennyiben széles emissziós sávban mérünk, akkor az említett kúpfelületek minden egyes alkotójához egy újabb kúpfelület-rendszer kapcsolódik, melyek a határpolarizáció értékét korábbi kijelentéseink értelmében korlátozzák.

III. A POLARIZÁCIÓS FLUORIMÉTER

III.1. A fluoriméter leírása

A polarizációs spektrumot, vagyis a polarizációfoknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függését saját építésű polarizációs fluoriméterrel mértük, melynek felépítését a III.1.ábrán tüntettük fel.



III.1.ábra A polarizációs fluoriméter

A nagynyomású xenonlámpa fényét az L_1 lencse segítségével a monokromátor belépő részére fókuszáltuk. A Hilger & Watts gyártmányú kettős rácson monokromátor kilépő részén a sávszélesség 1mm-es rés esetén 2nm. Ezt a monokromatikus fényt az L_2 lencse segítségével egy Glann-Thompson prizma vetítettük, és az így előállított polarizált monokromatikus fényel világítottuk meg a mintát, melyet a temperált mintatartóban helyeztünk el. A fluoreszcencia fényt EMI 9558 QB típusú fotomultiplierrel detektáltunk. Tekintettel arra, hogy a multiplier érzékeny a beeső fény polarizációjának síkjára, ezért a polarizációfokot álló analizátor és mozgatott polarizátor mellett mértük. Az elliptikus polarizáció zavaró hatásának kiküszöbölése érdekében analizátorként két polárszűrőt alkalmaztunk. A szórt gerjesztőfény kiszűrésére Schott üvegszűrőket használtunk. A monokromátor rácsei a fényt parciálisan polarizálják, ezért a polarizátort a rácson vágatainak tengelyirányaihoz viszonyítva 45° -al mozgattuk pozitív és negatív irányba. A fotomultiplier jelét egy erősítőn keresztül digitális voltmérőbe vezettük, amelynek digitális kimenetéhez interface-n keresztül IBM-XT számítógépet kapcsolunk. A számítógép másodpercenként 20 mérést végzett, a mérési eredmények matematikai feldolgozása után a kész spektrumot hajlékony lemezen tároltuk. Több különböző viszkozitású oldat adataiból számított valódi polarizációs spektrumot is tároltuk. Az oldatok

koncentrációját úgy választottuk meg, hogy a koncentrációs kioltás és a szekunder fluoreszcencia depolarizáló hatása minél kisebb legyen. A polarizációs spektrumokat két különböző viszkozitás mellett mértük és ezekből kiszámítottuk a valódi polarizációs spektrumot.

III.2.A berendezés tulajdonságai

III.2.1.A fényforrás

A kísérleti berendezésünk fényforrásául egy 450W-os nagynyomású xenonlámpa szolgált, melynek ívét az $f=30\text{cm}$ fókusztávolságú monokromátor belépő részére az L1 lencse segítségével képeztük le. A lámpa szellőzőnyílásokkal ellátott háza forrasztott rézlemezről készült, mely jól árnyékolja a begyűjtéskor keletkező káros impulzusokat. A begyűjtést egy 30kV nagyságrendű impulzusokat előállító, leválasztható berendezés segítségével végeztük. A számítógép, valamint a multiplier és a digitális voltmérő közé helyezett erősítő integrált áramköreinek védelme megkövetelte a nagyfrekvenciás tranzienseknek mint a hálózatra való visszahatás, úgy a dipolsugárzás formájában jelentkező káros hatásának szűréssel és árnyékolással történő kiküszöbölését, melynek hatására a több száz volt nagyságrendű impulzusok három-négy nagyságrenddel csökkentek. A tápegység áramköri elemeinek

tartós 15A-es egyenáramot kellett szolgáltatniok, melyet a Xe-lámpa 30V-on vett fel. A Xe -lámpa fényintenzitása az optikai rendszeren keresztül megfigyelve kismértékben ingadozik, mely két okra vezethető vissza. Egyrészt a tápfeszültség kismértékű ingadozása periodikus fényintenzitást eredményez, másrészt a töltött részecskékből álló ív imbolygó mozgása (forgása) a leképezések következtében szintén periodikus ingadozást eredményez. Ez utóbbit óvatosan a lámpa közelébe helyezett mágnessel meg lehet szüntetni . A lámpa spektrális eloszlását nem kellett közelebbről vizsgálnunk, tekintettel arra, hogy a polarizációfok kifejezésében az azonos hullámhosszakhoz tartozó intenzitások hányadosa szerepel.

III.2.2 A monokromátor

A monokromatikus gerjesztőfényt Hilger and Watts gyártmányú kettős rácsos monokromátor biztosítja, mely optikai elemeinek minél jobb megvilágítását a lámpa és az L1 lencse helyzetének megválasztásával igyekeztünk biztosítani. A kijövő fény sávszélessége 1mm-es kilépő rés esetén 2nm. A monokromátor készülékfüggvénye szempontjából lényeges, hogy a rácsok a fényt parciálisan polarizálják, ami feltételeket szab a polarizátorok polarizációs tengelyirányainak megválasztására. Az említett polarizációs hatás a vonatkozó mérések értelmében minden olyan esetben függ a hullámhossztól, amikor a

polarizátorok a rácsok vonalai irányaihoz viszonyított $+45^\circ$ illetve -45° -tól eltér. Ebben a helyzetben viszont a minta helyén mérhető fényintenzitás a $+45^\circ$ -os és a -45° -os helyzetekben megegyezik, ami kedvező a mérési eredmények kiértékelése szempontjából. A monokromátor skálája hullámhosszra van hitelesítve.

III.2.3 Mintatartó

A mintákat termosztálható mintatartóban helyeztük el, amely maximálisan 0.5 cm-es hasábküvetták befogadására alkalmas. A konstans hőmérsékletet egy ultratermosztáttal biztosítottuk. Az alacsony, stabil hőmérséklet egyrészt a viszkozitás hőmérsékletfüggésének exponenciális jellege, másrészt a molekulák vibrációs alapállapota minél nagyobb betöltésének elérése érdekében volt fontos.

III.2.4 Szűrők

A mérések során többféle Schott-gyártmányú üvegszűrőt használtunk a szórt gerjesztőfény detektorba jutásának megakadályozására. Az antracénre vonatkozó méréseknél olyan szűrőket alkalmaztunk, amelyek 380 nm-nél éles transzmissziós görbével rendelkeznek. Ilyen például a BG35-ös sávszűrő, de ez sajnos 350 nm-nél átengedi a gerjesztő fényt, ezért BG22-es

szűrővel együtt alkalmazzuk. A 370-380 nm tartományt interferencia-szűrővel is megmértük, mert ebben a gerjesztési tartományban az antracén nagy abszorpciója révén elegendő intenzitású fluoreszcenciasugárzást bocsát ki, amely az interferencia-szűrő nagy fényveszteségét kompenzálja. (Az alkalmazott szűrőkombinációk transzmissziós görbéit az V. fejezetben ábrázoltuk.)

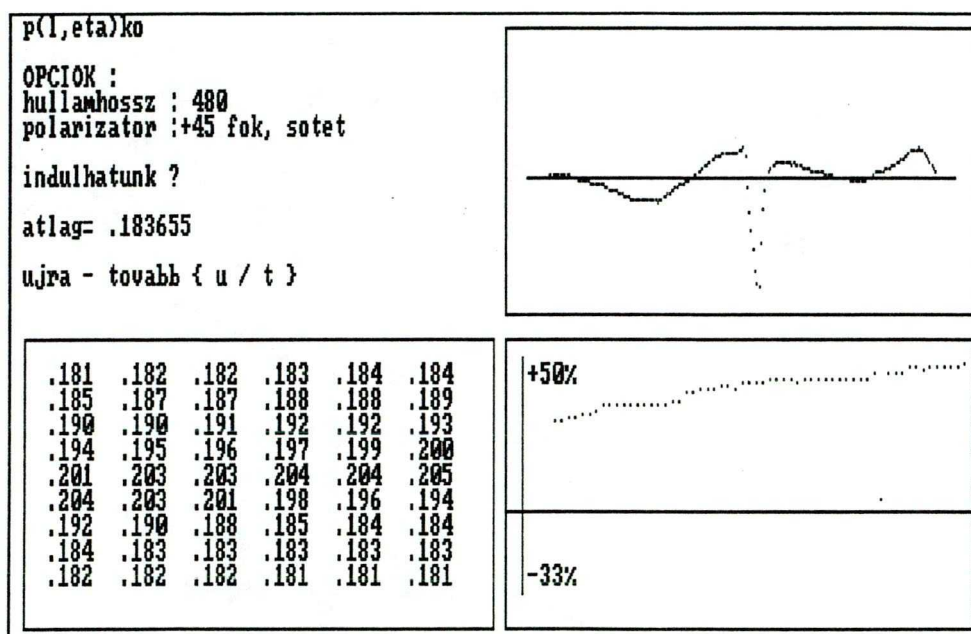
III.2.5 Detektor, voltmérő

Detektorként EMI 9558 QB fotomultipliert használtunk, amely az azonos elven működő detektorhoz hasonlóan - érzékeny a detektált fény polarizációs síkjára, ezért a méréseket mozgatott polarizátor és változatlan helyzetű analizátor mellett végeztük. A fotomultiplier 450V tápfeszültség mellett, az általunk mérni kívánt fényintenzitás tartományban az intenzitásokkal lineárisan arányos jelet szolgáltatott. A 100 pA nagyságrendű jelet kétfokozatú erősítő 1V nagyságrendű feszültségekké transzformálta, amely az A/D üzemmódban működő digitális voltmérőbe 50 ohmos koaxiális kábelen jut el. Az erősítők offsetjének pontos beállításával elérhető, hogy az általunk használt méréstartományban az egész rendszer lineáris legyen. A linearitást egyrészt ismert transzmissziójú szürke szűrősorozattal, másrészt a monokromátor belépő részének módosításával ellenőriztük.

III.2.6 Számítógép

A digitális jel a PROPER 16M típusú, 256kB memóriájú számítógépbe egy programból címezhető interface-n keresztül jut. A mérőprogram hat különféle mérési mód elvégzésére ad lehetőséget. A készülékfüggvény felvétele után azt mágneslemezen tároljuk, majd a polarizációs spektrum felvétele következhet. Először a méréstartományt, a mintára vonatkozó adatokat, az egy méréssel összegyűjtendő adatok számát és a kiértékelés módját kell a számítógépbe beírni. A programot úgy készítettem el, hogy az említett paraméterek mérés közben is módosíthatók legyenek. A számítógép ezek után a mérés minden lépéséről tömör információt ad, így az ennek megfelelően beállított hullámhossz, polarizátor és kilépőrés mellett elkezdődhet az adatgyűjtés. Öt mérési pont felvétele után a program a képernyőn definiál egy 0.05V szélességű ablakot, amelyben minden begyűjtött adat azonnal ábrázolásra kerül, majd a kiértékelés módjától függően meghatározott átlagértéknek megfelelő szinten meghúzott vonal az adatgyűjtés befejezését jelzi. Az átlagértékektől való eltérések nagysága, valamint az ingadozások periodicitása minden pillanatban felvilágosítást nyújt a rendszer stabilitásáról. Az egyes pontok pontos számértéke folyamatosan a képernyőre íródik, így azok a voltmérő kijelzőjén ellenőrizhetők. Az átlagértékek háromféleképpen számíthatóak a zajok matematikai szűrési

módjától függően. Ezt követően a következő lépés paramétereinek kijelzése következik. A polarizációfok adott hullámhosszhoz tartozó értéke négy mérésből határozható meg (a polarizátorok paralell és merőleges helyzetében mért intenzitásokból, valamint a hozzájuk tartozó sötétáram méréséből), melyeket a számítógép tárol.



III.2. ábra A számítógépes mérőrendszer által mérés közben közölt információk a számítógép monitorán

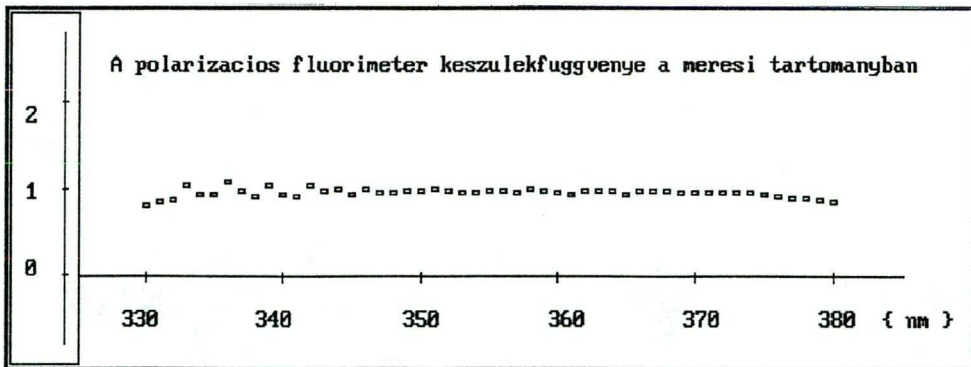
A monitoron mérés közben látható az aktuális hullámhosszig meghatározott polarizációs spektrum. Amennyiben a polarizációfok meghatározása valamilyen okból nem sikerült, vagy nyilvánvalóan téves, lehetőség van az adott hullámhosszú

ismételt mérésre. Végül az adatokat mágneslemezen tárolhatjuk. Egy mérés során a képernyőről készült másolat -az elmondottak bemutatása érdekében- a (III.2.) ábrán látható.

Amennyiben rendelkezünk egy meghatározott viszkozitású minta polarizációs spektrumával, akkor az aktuális mérés során a korábban leírt módon extrapolált valódi polarizáció kiszámítása azonnal megtörténik.

III.2.7 A készülékfüggvény

Említettük, hogy a monokromátorból kilépő fény a rácsok polarizáló hatása miatt parciálisan poláros. Ez természetesen meghamisíthatja a mérést. Hatása akkor a legjelentősebb, ha szűk spektrumtartományon belül meredeken változik.



III.3.ábra A polarizációs fluoriméter készülékfüggvénye az antracénre végzett mérések hullámhossztartományában

A korrigált polarizációs spektrumot $-c(\lambda)$ -val jelölve a készülékfüggvényt-a következőképpen számoljuk ki:

$$p(\lambda) = \frac{I_1(\lambda) * c(\lambda) - I_2(\lambda)}{I_1(\lambda) * c(\lambda) + I_2(\lambda)}$$

A $c(\lambda)$ függvényt a szokásos módon mértük, a minta helyére MgO-ot tartalmazó plexiküvetttát helyeztünk (III.3.ábra). A küvetttába préselt MgO felületét Mg-szalag égésekor keletkező füsttel homogenizáltuk. Lényeges, hogy a MgO réteg minél vastagabb legyen, mert depolarizáló hatását ekkor fejti ki a kívánt mértékben. A fentiek alapján meghatározott $c(\lambda)$ függvény a III.3. ábrán látható.

Hivatkozás

IV. A kvantumkémiai számítási módszerek

Az elektronenergiák, valamint az elektronsávok vibrációs szerkezetének számítására alkalmazott elméleti módszer két fő részből áll: Az elektronállapotok számítását - π -elektron rendszerről lévén szó - a Pariser-Parr-Pople (PPP) kvantumkémiai módszerrel végeztük (Kapuy E., Török F., 1975), a vibrációs analízishez pedig Urey-Bradley erőteret (Gribov, et al., 1979) használtunk, miközben az egymással kötésben nem levő atomok kölcsönhatását Lenard-Jones típusú potenciálokkal vettük figyelembe (Lowe, 1978). A módszert megvalósító számítógépes program molekulakristályok fizikai tulajdonságainak számítására is alkalmas (Overend, 1960), (Warshel, 1972).

IV.1. Elektronállapotok meghatározása

Az elektronállapotok számítására alkalmazott PPP szemiempirikus kvantumkémiai módszer - az általunk alkalmazott paraméterezés mellett - kifejezetten π -elektron rendszerek leírására alkalmas (Murrell, Harget, 1972).

A számítások során a Hartree-Fock-Roothaan egyenletekből indulunk ki, amelyek alapfeltevése szerint a ψ_i molekulapályákat ismert függvények - atompályák - m -tagú bázisa - szerint sorbafejtjük.



$$\Psi_i = \sum_{j=1}^m \varphi_j c_{ji} \quad (\text{IV.1})$$

Tudjuk, hogy ekkor az energiakifejezés az

$$E_{HF} = 2 * \sum_{i=1}^N c_i^\dagger H(1) c_i + \sum_{i,j=1}^N c_i^\dagger (2 * V_j^c - V_j^x) c_i \quad (\text{IV.2})$$

alakba írható, ahol a következő jelöléseket használtuk:

$$\begin{aligned} V_j^c &= \varphi_i^\dagger V_j^{c'} \varphi_i \\ V_j^x &= \varphi_i^\dagger V_j^{x'} \varphi_i \\ V_j^{c'} &= \int \varphi_j^* I_{12}^{-1} \varphi_j dv_2 \\ V_j^{x'} &= \int \varphi_j^* I_{12}^{-1} P_{12} \varphi_j dv_2 \end{aligned} \quad (\text{IV.3})$$

Ekkor a rendszer Fock-operátora:

$$F = H(1) + \sum_{j=1}^N (2 * V_j^c - V_j^x) . \quad (\text{IV.4})$$

A továbbiakban a φ_i pályákat $2p$ atompályáknak tekintjük előre vetítve azt az igényt, hogy a módszer a C-atomok által alkotott gyűrűk π -elektron rendszerének leírására legyen alkalmas. Emellett a φ_i - ortonormáltak.

Ezek alapján a Fock-operátor mátrixelemei a φ_i $2p$ atompályákkal a következőképpen írhatók fel :

$$\begin{aligned} F_{ij} &= H_{ij} + 2 * I_{ij} - K_{ij} = \\ &= H_{ij} + \sum_k \sum_l 2 * \rho_{kl} [\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i \varphi_k | \varphi_j \varphi_l \rangle] \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

Itt a

$$\rho_{kl} = \sum_i c_{ki}^+ c_{li}$$

rövidítést használtuk a sorfejtési együtthatók kifejezésére, valamint I_{ij} a Coulomb, K_{ij} pedig a kicserélődési kölcsönhatás operátorának mátrixelemei.

A fenti kifejezés a differenciális átfedési integrálok elhagyásával jelentősen egyszerűsíthető, miközben megemlítjük, hogy ez a közelítés π -elektron rendszereknél általában nem jelent olyan nagymértékű közelítést, mint más esetekben. Eszerint :

$$\langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_k \varphi_l \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl} \langle \varphi_i \varphi_i | \varphi_k \varphi_k \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl} \gamma_{ik}. \quad (\text{IV.7})$$

Ezek alapján az F_{ij} mátrixelemek egyszerűen kifejezhetők :

$$F_{ij} = H_{ij}^c + \sum_k \sum_l 2 * \rho_{kl} [\delta_{ij} \delta_{ik} - \frac{1}{2} \delta_{ik} \delta_{jl} \gamma_{ij}]. \quad (\text{IV.8})$$

A H_{ij}^c felírását, amely a σ -elektronokra vonatkozik - Del-Re típusú közelítésben írjuk fel. Eszerint két esetet különböztethetünk meg :

Ha az i és j atomok szomszédosak, akkor $H_{ij}^c = \beta_{ij}$, így - a Σ -kat kifejtve írható :

$$F_{ij} = \beta_{ij} - \frac{1}{2} D_{ij} \gamma_{ij}. \quad (\text{IV.9})$$

ahol

$$D_{ij} = \sum_k \sum_l 2 * \rho_{kl}$$

Egyéb esetekben (i és j atomok nem szomszédosak) $H^c_{ij}=0$.

A γ_{ij} integrálok értéke empirikus mennyiségekre vezethető vissza viszonylag egyszerű számolással. Eredményül azt kapjuk, hogy a γ_{ij} mátrixelemek kifejezhetők az egyes atomok I_i ionizációs energiájának és A_i elektronaffinitásának különbségeként:

$$\gamma_{ii} = I_i - |A_i|;$$

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{[R_{ij}^2 + \frac{1}{4} * [\gamma_{ii} + \gamma_{jj}]^2]^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{IV.12})$$

Az utóbbi kifejezés Dewar-tól származik. A nemdiagonális mátrixelemek számítására Mataga és Nishimoto más kifejezést javasolt.

Löwdin szerint, amennyiben szimmetrikusan ortogonalizált $2p$ Slater-pályákat alkalmazunk, az eredmények javíthatók. Ezt a mátrix alábbi transzformációjával is elérhetjük :

$$L\gamma_{ii} = \gamma_{ii} + \frac{1}{2} S_{i,i+1}^2 * [\gamma_{i,i} - \gamma_{i,i+1}] + \frac{1}{2} S_{i,i-1}^2 * [\gamma_{i,i} - \gamma_{i,i-1}], \quad (\text{IV.13})$$

ahol S az átfedési integrál.

A PPP módszer a számításaink során az antracén molekulára kielégítő eredményeket szolgáltatott.

IV.2. Az adiabatikus potenciálfelület

A molekulák elektronállapotai folytonosan követik az atommagok, mint potenciálcentrumok helyzetének változásait. Ez a feltételezés teszi lehetővé a hullámfüggvény szeparációját a magok és elektronok koordinátái szerint. A koncepciót adiabatikus közelítésnek nevezzük, az egyes magok helyváltoztatását követő változásokat az elektronállapot prompt változása mellett írjuk le. A szokásos matematikai eljárások - sorfejtések - alkalmazása miatt a közelítés csak a magok egyensúlyi helyzete körüli kis amplitúdójú mozgásokra érvényes. Adiabatikus közelítésben a $3N$ derékszögű vagy belső - sztereokémiai jelentéssel is felruházható - koordináta változásának függvényében kapott teljes energia egy $3N+1$ dimenziós térben ábrázolható - feltevésünk értelmében folytonos - hiperfelületet határoz meg. Ez a felület az adiabatikus potenciálfelület, melynek kitüntetett pontjai rendelkeznek a legértékesebb információval. Ezek a pontok az abszolút, illetve lokális minimumhelyek, melyek a rendszer egyensúlyi konformációját határozzák meg, valamint a nyeregponatok, melyek kémiai szempontból a gerjesztett, átmeneti - nem stabilis - állapotoknak felelnek meg.

IV.3. Egyensúlyi konformáció, vibrációs színekép, feszülési energia

A számításokat két fő csoportba sorolhatjuk :

- Az egyensúlyi konformáció, vibrációs színekép
feszülési energia, vibrációs entalpia kiszámítása
- Az energiaparaméterek optimalizálása kísérleti
adatokhoz, ezáltal a potenciálfelület
reprodukálása.

A számítások során, mint a belső koordináták változásával
együttjáró jelenségeket, az alábbiakat vesszük figyelembe :

- kötésnyújtás,
- vegyértékrezgés,
- diéderes szög csavarás,
- nemkötő kölcsönhatás.

Mivel ezen kölcsönhatások meghatározó jelentőséggel bírnak
a rezgési állapot kialakításában, ezért a konformáció-
analízist és a vibrációs analízist egyszerre végezhetjük el,
egy Self-Consistent-Filed (SCF) procedurával.

A $V(\underline{r})$ teljes intramolekuláris energiafüggvényt Taylor-
sorba fejtve az \underline{r} atomi koordináták szerint az egyensúlyi \underline{r}_0
körül :

$$V(\bar{r}) = V(\bar{r}_0) + \sum_k \frac{\partial V}{\partial r_k} \delta r_k + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \delta r_i \delta r_j + \dots \quad (\text{IV.14})$$

ahol az egyes tagok a következő fizikai jelentést hordozzák :

- az első tag reprezentálja a feszülési energiát, ezt minden iterációs lépésben ki kell számítanunk.
- a második tag a potenciálfelületen mozgó rendszerre ható erőket írja le, amely az egyensúlyi konformációban eltűnik :

$$\frac{\partial V}{\partial r_k} = 0 \quad k=1, 2, 3, \dots \quad (\text{IV.15})$$

Mivel a fenti egyenletrendszer a szélsőérték szükséges feltétele, ezért az egyensúlyi konformáció koordinátáinak r_0 vektorát is meghatározza.

Az iteratív megoldás azt jelenti, hogy egy próba konformációra megoldjuk az egyenleteket, majd gradiens módszerrel megkeressük az energiafelület legnagyobb görbületét kijelölő irányt az energiakifejezés analitikus deriváltját felhasználva. A pontosabb eredmények érdekében az egyensúlyi konformációhoz közeli pontokban Newton-Raphson algoritmus váltja fel a gradiens módszert.

A (IV.15.) egyenlet felírható az alábbi alakban :

$$\nabla V(\bar{r}) = \nabla V(\bar{r}_0) + F(\bar{r}) \delta \bar{r} = 0 \quad , \quad (\text{IV.16})$$

ahol F a második deriváltak mátrixa :

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \quad . \quad (\text{IV.17})$$

Az egyensúlyi konformáció - ami természetesen F pontatlansága miatt csupán egy iterációs közelítés egy

lépésének tekinthető - az egyenletek \underline{r} -re történő megoldásával kapható meg :

$$\bar{r}_0 = \bar{r} + \delta \bar{r} = \bar{r} - F^{-1} \nabla V(\bar{r}) \quad . \quad (\text{IV.18})$$

Az F mátrix a derékszögű koordinátákra szinguláris. Ezért a potenciált a belső koordináták függvényeként célszerű felírni, így a rendszer haladó mozgása automatikusan leválasztható, F invertálható.

- A harmadik tag a molekuláris rezgések potenciális energiáját tartalmazza az \underline{r}_0 körül sorbafejtett formában és az alábbi alakba írható :

$$V(\bar{r}_0, \delta \bar{r}) = V(\bar{r}_0 + \delta \bar{r}) - V(\bar{r}_0) = \frac{1}{2} \delta \bar{r}' F(\bar{r}_0) \delta \bar{r} \quad , \quad (\text{IV.19})$$

ahol az F operátort az előzőekben definiáltuk. A molekula vibrációs kinetikai energiája felírható az alábbi alakban :

$$\delta T = \frac{1}{2} \delta \bar{r}' M \delta \bar{r} \quad , \quad (\text{IV.20})$$

ahol M az atomtömegek diagonál mátrixa, vagyis a normálrezgéseket meghatározó egyenletrendszer együtthatómátrixa. A vibrációs normálmódusok szekuláris egyenlete a Lagrange-féle mozgásegyenletek analogonjaként írható fel :

$$F' \delta q = \lambda \delta q \quad , \quad (\text{IV.21})$$

$$\delta q = M^{\frac{1}{2}} \delta r \quad , \quad F' = M^{\frac{1}{2}} F M^{\frac{1}{2}} \quad .$$

Ha m az atomok száma, akkor $3m$ számú sajátértéket kapunk és $3m-6$ darab λ -t, amire érvényes az alábbi összefüggés :

$$\lambda_{\alpha} = [2 * \pi * v_{\alpha}]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{IV.22})$$

ahol v_{α} a normálfrekvencia. A megfelelő sajátvektorok az r_m -k, melyek komponensei adják az atomok relatív rezgési amplitúdóit. A teljes rendszer rotációját és translációját figyelmen kívül hagyva az F' rangja $3m-6$.

IV. Az energiafüggvény és a geometria szimultán optimalizációja

A paramétereket a "TRIAL and ERROR" módszerrel a legkisebb négyzetes eltérésre törekvő iterációval állítjuk be. Az energiafüggvény paramétereinek és a konformációnak szimultán változása miatt egyenletrendszerünk határozatlan megoldásokra vezet a túl sok ismeretlen miatt. Ezért a módszerben mellékfeltételként szerepelnek a kísérleti energiák, a kötési erőállandók és más, a kísérleti adatokból származtatható paraméterek. A paramétereket az iterációs eljárás alatt fokozatosan az aktuális eltérés függvényében változtatva igyekszünk biztosítani a konvergenciát, mivel az említettek szerint a koordináták és a paraméterek iteráltatása szimultán történik az egyensúlyi állapottól való eltérés mértékének függvényében. Ezt az első derivált értékéből lehet

egy iterációs lépés?

kiszámítani. Egy átlagos lépésköz és az "egyedi" derivált ismeretében megadható a következő iteráció változósora.

IV. Az iterációs algoritmus

Az elmondottak matematikai megfogalmazása a következő : legyen $\underline{x}=\{x_m\}$ a paraméterek azon sorozatának vektora, amelyek változtatásával az energiát minimalizálni akarjuk, továbbá

$$\Delta \bar{y} = \overline{y_{calc}} - \overline{y_{exper}} \quad , \quad (IV.23)$$

akkor

$$\Delta \bar{y} = \{\Delta H, \Delta R_0, \Delta V_\alpha\} \quad (IV.24)$$

alakban is felírható, mivel a többleentalpia az egyensúlyi konformáció és a vibrációs frekvenciák eltéréseit is tartalmazza, vagyis minden adatét, amit optimalizálni akarunk.

A gradiens módszer jellegénél fogva Δy nemlineáris függvénye x -nek. Az x_0 pont kis δx környezetében Δy Taylor-sora

$$\Delta \bar{y}(\bar{x} + \delta \bar{x}) = \Delta \bar{y}(\bar{x}) + R \delta \bar{x} + \dots \quad , \quad (IV.25)$$

ahol R egy mátrix, melynek elemei :

$$R_{lm} = \frac{\partial y_l}{\partial x_m} \quad . \quad (IV.26)$$

Az R mátrix bevezetésével ebben a közelítésben lineáris összefüggés található a Δy és az infinitezimális δx között. A

továbbiakban a "TRIAL and ERROR" eljárásra jellemző P súlymátrix bevezetésével képezzük a következő mennyiséget :

$$T = \Delta \bar{y}' P^2 \Delta \bar{y} + \xi \delta \bar{x}' \delta \bar{x} \quad , \quad (\text{IV.27})$$

ahol ξ a Lagrange-multiplikátor. A fenti kifejezést minimalizálva a

$$\frac{\partial T}{\partial x_m} = 0 \quad (\text{IV.28})$$

egyenletrendszerhez jutunk. Beírva Δy kifejezését :

$$R' P^2 [\Delta \bar{y}(\bar{x}) + R \delta \bar{x}] + \xi \delta \bar{x} = 0 \quad , \quad (\text{IV.29})$$

és

$$\delta \bar{x} = - [R' P^2 R + \xi I]^{-1} R' P^2 \Delta \bar{y}(\bar{x}) \quad . \quad (\text{IV.30})$$

Ezzel eljutottunk az iterációs algoritmus utolsó lépéséhez. A koordináták a $k+1$ -edik lépésben

$$\bar{x}^{k+1} = \bar{x}^k + \delta \bar{x}^k \quad . \quad (\text{IV.31})$$

Végezetül szeretném megemlíteni, hogy az említett eljárás nagyon érzékeny a következő fejezetben ismerttetendő potenciálfüggvények alakjára: ha az egyes energiakifejezéseket egy újabb tag hozzáadásával pontosítani akarjuk, akkor az algoritmus határozatlanná válik.

↑ ?

IV.6. Potenciálfüggvények

1. Kötésnyújtási potenciál

$$F(b) = k_{b1} [e^{-2 \cdot k_{b3} \cdot (b - k_{b2})} - 2 \cdot e^{-k_{b3} \cdot (b - k_{b2})}]$$

$$F(b) = k_{b1} \cdot (b - k_{b2})^2 - k_{b3}$$
(IV.32)

ahol :

- k_{b1} : erőállandó,
- k_{b2} : kötэшossz,
- k_{b3} : maximális kitérés (kötэшossz),
- b : aktuális kötэшossz.

↑
hasonlít a kötэшosszhoz?

2. Kötэшzög-deformációs potenciál

$$F(\alpha) = k_{j1} \cdot (\alpha - k_{j2})^2 + k_{q2} \cdot (q - k_{q3})^2, \quad (IV.33)$$

ahol :

- α : aktuális kötэшzög
- $q = \alpha$: a C-C-C szögre

Más esetekben $q = k_{q3}$, ahol k_{q3} a kísérleti értékekhez igazított potenciál paramétere.

3. Torziós potenciál

$$F(\varphi) = k_{p1} * \cos(\varphi) + p_2 * \cos(\varphi) + p_1 * (\alpha_1 - \alpha_0) * (\alpha_2 - \alpha_0) * \cos(\varphi) \quad , \quad (\text{IV.34})$$

ahol

α : az aktuális torziós szög,

j_0, j_1, j_2 a torziós szöghöz tartozó kötésszögek,

$p_1 = k_{p1}$ a HCCH szögre,

$p_1 = -\text{sqrt}(k_{p2} * k_{p3})$ a HCCC szögre,

$p_1 = k_{p2}$ máskor,

$p_2 = k_{p3}$ a π -atomoknál,

$p_2 = \text{nemlineáris tag}$ máskor.

A k_{p1}, k_{p2}, k_{p3} értékek a kísérleti adatokhoz illesztett paraméterek.

4. Nemkötő kölcsönhatás :

$$F(R) = k_{nb2} e^{-k_{nb3} * R} - \frac{k_{nb1}}{R^6} \quad , \quad (\text{IV.35})$$

ahol

R : az aktuális kötéstávolság,

$k_{nb1}, k_{nb2}, k_{nb3}$ a Hückel módszerrel számított

paraméterek.

V. Az antracén molekula elméleti polarizációs spektruma

Kvantumkémiai módszerekkel meghatároztuk az antracén molekula spektrális jellemzőit és a II. fejezetben leírt elmélet alapján kiszámítottuk az elméleti polarizációs spektrumot. Ezt követően -annak érdekében, hogy elméleti eredményeinket a kísérletekkel összehasonlíthassuk- a Perrin-Ljovsin formula segítségével az elméleti polarizációs spektrumot különböző mérési körülményekre is meghatároztuk.

A kvantumkémiai számításokat IBM 360-as és IBM AT számítógépeken végeztük, a grafikus megjelenítést és a polarizációs spektrum elméleti előállítását végző programunkat IBM AT-n írtuk.

V.1. Karakterisztikus rezgések

Korábbi megállapításaink alapján a polarizációs spektrum elméleti előállításához mindenek előtt az elektron és vibrációs átmenetek energiáinak és átmeneti momentumainak ismerete szükséges. A gerjesztést követően a fluoreszkáló molekulák a gerjesztett elektronállapotú vibrációs relaxációja során kialakul az új egyensúlyi konformáció. Ebben az egyensúlyi konformációban megváltoznak az Urey-Bradley erőter paraméterei, ennek megfelelően a gerjesztett elektronállapot

*az egyensúlyi konformáció paraméterei mit a relaxáció során változnak?
vagyis hogyan változik az erőter?*

vibrációs szerkezete eltér az alapállapotétól (Davies, 1963). Mivel mérési adatok az alapállapot vibrációs szerkezetére álltak rendelkezésünkre (Nakanishi, 1962), (Flett, 1963), (Davies, 1963), ezért első lépésként kiszámítottuk az alapállapot vibrációs spektrumát és megvizsgáltuk, hogy kvantumkémiai módszerünk milyen pontossággal határozza meg az egyes karakterikus rezgések energiáit.

Ilyen karakterisztikus rezgések a C-H kötésekhez tartozók, amelyek 3090 cm^{-1} körül helyezkednek el, és az infravörös abszorpciós spektrumban három vagy négy ilyen csúcs figyelhető meg (Wiberley, Gonzalez, 1961). Az általunk számított négy értéket az 1. táblázat tartalmazza. A C-C kötések rezgései gyűrűkben 1550 cm^{-1} és $1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ körül figyelhetők meg. A C-H kötések molekulásíkra merőleges rezgéseinek megfelelő spektrumvonalak 900 , 800 és 750 cm^{-1} -nél jelennek meg (Cannon, 1951). A rájuk vonatkozó számítási eredményeinket szintén az 1. táblázatban tüntettük fel.

V.2. Az antracén molekula infravörös spektruma

A molekulásíkra merőleges rezgések természetesen nagyon sok vonalat létrehoznak a $0\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban, ennek megfelelően az említett intervallumban sok spektrumvonal megjelenhet, míg az $1600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ -nél legfeljebb a felharmonikusok.

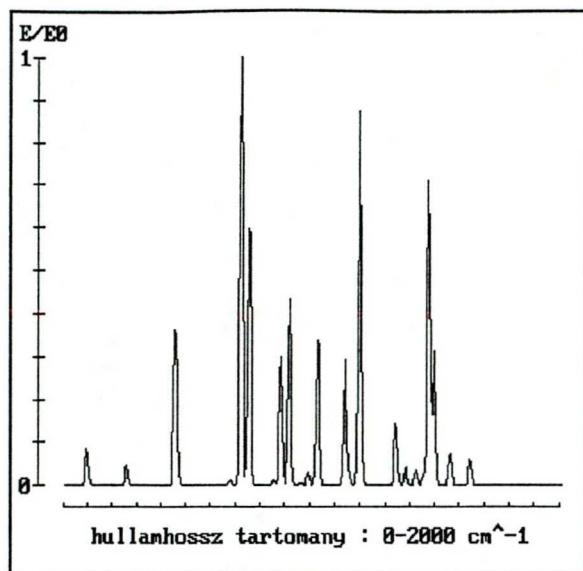
mitlyen bizonyos" adatok

rezgési típus	mért [cm ⁻¹]	számított [cm ⁻¹]
C-H síkban	3091.90	3091.20
	3089.56	3088.80
	3088.13	3088.29
	3087.43	3086.88
C-C-C síkban	1642.79	1623.67
	1615.93	1606.71
	1563.84	1530.96
C-H síkra merőleges síkban	920.60	919.60
	884.68	861.42
	821.09	816.21
	758.35	743.35
	725.45	710.80

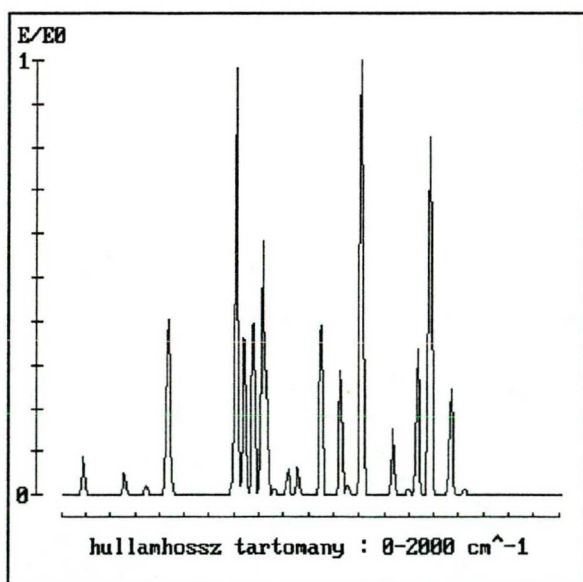
V.I.táblázat Az ANTRACÉN karakterisztikus rezgéseinek mért és számított értékei

↑ *alap vs gerjesztet?*

Az alap és gerjesztett elektronállapotokra vonatkozó számított infravörös spektrumokat az 1-2. ábrákon rajzoltuk fel, a vonalakat Gauss-görbékkel közelítve.



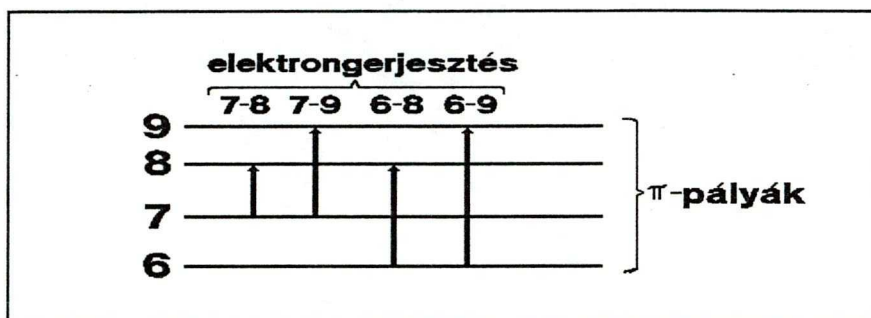
V.1. ábra Az alapállapot számított vibrációs spektruma



V.2. ábra A gerjesztett állapot számított vibrációs spektruma

V.3. Elektronátmenetek

Az infravörös átmenetekhez hasonlóan kiszámítottuk az antracén molekula elektronátmeneteihez tartozó energiákat, átmeneti momentumokat és oszcillátorerősségeket PPP közelítésben. A számítások során 7 -pályát vettünk figyelembe és a 7-8, 7-9, 6-8, 6-9 elektrongerjesztéseket számítottuk ki (V.3.ábra).



V.3.ábra PPP-közelítésben számított elektronátmenetek

A számítások eredményeit a II. táblázatban tüntettük fel az alap és az első gerjesztett elektronállapot egyensúlyi konformációjára. Az első gerjesztett állapotra kiszámított átmeneti energiák természetesen kisebbek, mint az alapállapotra számított értékek, hiszen a vertikális gerjesztés miatt az alapállapot egyensúlyi konformációjához tartozó legalacsonyabb energiájú vibrációs szintről a

gerjesztett elektronállapot egy magasabb energiájú szintjére történik a gerjesztés, a fordított folyamat viszont a gerjesztett elektronállapot egyensúlyi konformációjához tartozó, a fenténél alacsonyabb energiaszintről indul, és az alapállapot egy magasabb energiaszintjére mutat a Frank-Condon elvnek megfelelően.

term	frekv. cm^{-1}	oszc.erősség	A_x	A_y	A_z
s_1	27031.2	.4034	.0000	.0000	-.6352
s_1	30665.7	.0420	.2049	.0000	.0000
s_1	39922.8	.0000	-.0001	.0000	.0000
s_1	41232.3	2.6652	-1.632	.0000	.0000
s_0	29375.4	.3744	.0000	.0000	.6119
s_0	31471.3	.0313	.1770	.0000	.0000
s_0	37719.4	.0000	.0000	.0000	.0000
s_0	41922.8	2.6488	-1.628	.0000	.0000

V.II.táblázat Az elektronátmenetek frekvenciái és az átmenetek komponensei

V.4. Az abszorpciós és emissziós oszcillátorok szöge

Az abszorpciós és emissziós oszcillátorok által bezárt szög kiszámítása előtt a következőket szeretnénk megemlíteni. Tekintettel arra hogy elképzelésünk szerint a polarizációfok változását meghatározó folyamatok a gerjesztett elektronállapot vibrációs szerkezetében keresendők, ezért

azzal a közelítéssel élünk, hogy a fluoreszcenciasugárzás kibocsátását megelőző vibrációs sugárzásos és sugárzásmentes energetikai átrendeződést megelőzően más folyamatok nem történnek, vagyis az abszorpciós oszcillátor iránya meghatározható úgy, hogy a fluoreszcencia átmeneti momentumához hozzáadjuk az egyes vibrációs átmenetek irányait.

V.5. Az elméleti polarizációs spektrum

A vibrációs átmenetek száma -a normálmódusokra szorítkozva - az antracén esetében 66 (V.III. táblázat). Felhasználva azt a tapasztalati megállapítást, miszerint az egyes felharmonikusok közül azok szerepelhetnek nagy súllyal, amelyekhez tartozó alapharmonikus intenzitása nagy, a 66 normálmódus közül kiválaszthatjuk azokat, amelyek az összintenzitás legalább harmincad részéért felelősek. Ezeket az alapharmonikus intenzitásának felével elhelyezhetjük a spektrumban. Programunk 10 ilyen normálmódust talált a 66 között. Az abszorpciós és emissziós oszcillátorok szögét (θ) szintén a táblázatban írtuk fel. Ezt követően kiszámítottuk Perrin formulájával a polarizációfok p_k^0 értékeit.

A korábban levezetett formulánk segítségével kiszámítottuk az egyes vibrációs szintekhez tartozó polarizációfokokat:

$$p_k = p_0 [1 - q^{i+1} \sum_{i=k+1}^f \frac{I_i}{I_F * Q^i}] + \sum_{j=1}^k \frac{I_j}{I_F * Q^j} * [p_0 - 0.5 + p_k^0] \quad (\text{V.1.})$$

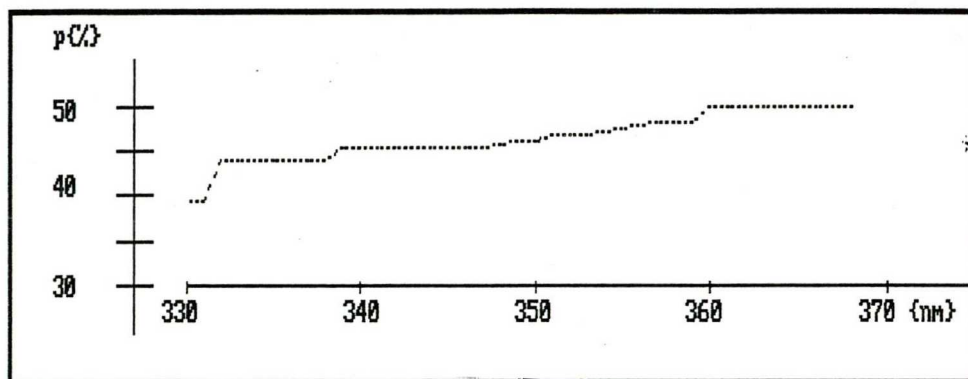
N ^o	n[1/cm]	dg(i)	P(i)	N ^o	n[1/cm]	dg(i)	P(i)
1	6177.60	0.00	50.00	34	1325.23	41.74	18.85
2	6176.58	0.00	50.00	35	1277.65	0.00	50.00
3	3091.89	0.00	50.00	36	1234.35	0.03	50.00
4	3091.65	22.68	40.35	37	1209.51	18.58	43.49
5	3089.86	0.00	50.00	38	1161.48	0.00	50.00
6	3089.86	0.78	49.99	39	1156.17	0.00	50.00
7	3088.80	52.36	3.53	40	1127.56	18.85	43.30
8	3088.44	0.05	50.00	41	1108.13	5.00	49.52
9	3088.29	0.00	50.00	42	1050.08	7.98	48.79
10	3087.67	0.00	50.00	43	1048.87	35.01	27.58
11	3087.46	0.00	50.00	44	1020.38	46.14	12.66
12	3086.86	0.00	50.00	45	981.47	0.00	50.00
13	2972.42	0.03	50.00	46	957.80	42.11	18.34
14	2419.02	34.23	28.52	47	955.90	40.87	20.03
15	2097.74	0.00	50.00	48	951.12	0.00	50.00
16	1661.38	0.03	50.00	49	919.60	53.68	1.56
17	1632.50	15.59	45.40	50	869.27	0.0	50.00
18	1623.67	37.76	24.14	51	867.78	3.46	49.77
19	1606.71	0.75	49.99	52	861.42	3.96	49.70
20	1570.06	38.64	23.00	53	830.72	2.27	49.90
21	1557.28	0.03	50.00	54	816.25	0.00	50.00
22	1530.96	9.56	48.26	55	786.32	1.19	49.97
23	1519.71	0.03	50.00	56	778.64	2.83	49.85
24	1486.70	0.03	50.00	57	743.35	0.00	50.00
25	1486.21	0.00	50.00	58	716.89	22.64	40.38
26	1484.98	0.00	50.00	59	710.80	41.11	19.71
27	1436.98	0.00	50.00	60	692.12	0.00	50.00
28	1435.35	54.38	0.52	61	688.42	11.84	47.34
29	1421.60	0.00	50.00	62	660.02	0.14	50.00
30	1410.24	12.14	47.21	63	648.65	0.00	50.00
31	1399.63	0.00	50.00	64	596.11	0.74	49.99
32	1374.02	0.00	50.00	65	517.57	0.00	50.00
33	1334.81	0.87	49.99	66	481.03	22.53	40.48

V.III. táblázat. Az antracén molekula normálrezgései, átmeneti momentumainak szögei, és a polarizációfok értékek

Az $n_i < n < n_{i+1}$ tartományban a polarizációfok konstans, amennyiben a rotációs depolarizációtól eltekintünk, q^i a fluoreszcencia belső hatásfoka (a lehetséges maximális radiatív és a fluoreszcencia intenzitásának hányadosa) I_i a vibrációs átmenetek intenzitása, $I_F q^i$ pedig az előbbieket összehangolva. Másrészt $m = \max(m: n_m + n_e = n)$, ha $n_i < n_j$ minden $i < j$ -re és n_e a fluoreszcencia elektronátmenetéhez tartozó hullámszám.



A számított polarizációs spektrum az V.4. ábrán látható. A számításból kitűnik, hogy az egyes polarizációs lépcsők olyan vibrációs átmenethez tartoznak, amelyek nagy átmeneti valószínűséggel juthatnak radiatív úton a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába, és nem párhuzamosak az emissziós oszcillátorral. Nem jelennek meg azok az átmenetek, amelyekre az említett két feltétel közül legalább az egyik nem teljesül.



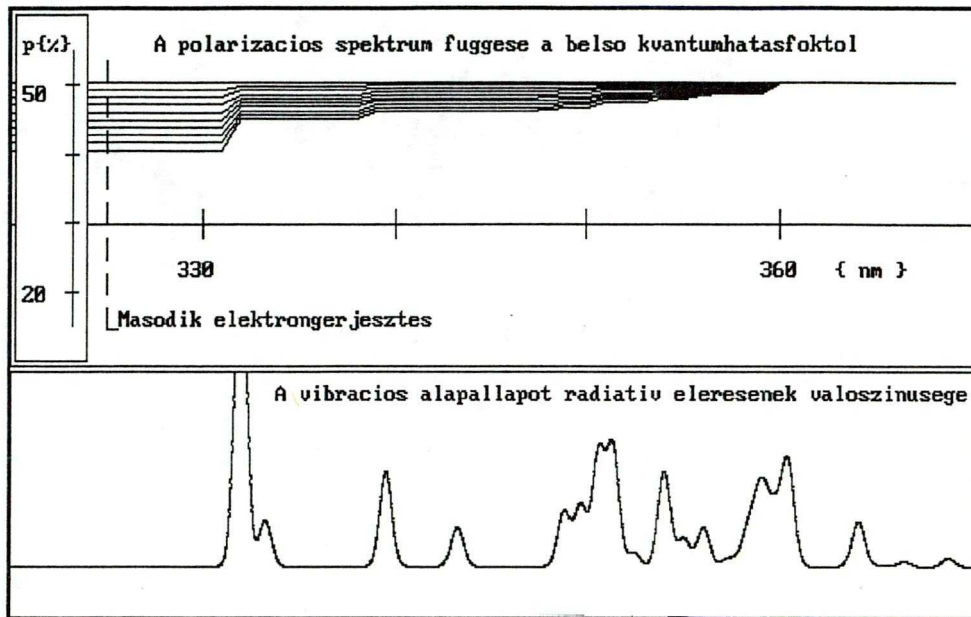
V.4.ábra Az ANTRACÉN elméleti polarizációs spektruma

V.6. A belső kvantumhatásfok szerepe

A fenti elméleti polarizációs spektrum arra a határesetre vonatkozik, amikor a lehetséges legnagyobb energiájú gerjesztés -ami még a hosszúhullámú abszorpciós sávhoz tartozik - mellett valamennyi relaxációnak legalább egy



szakasza radiatív. Korábbi megállapításaink alapján nyilvánvaló, hogy a legalább egy szakaszon radiatív és az összes relaxációk arányát a q^i belső kvantumhatásfok határozza meg. Ennek szerepét az V.5. ábrán láthatjuk, ahol q^i 0 és 1 között 0.1-es lépésekkel változik.



V.5.ábra A belső kvantumhatásfok polarizációs spektrumra kifejtett hatása és a vibrációs alapállapot radiatív elérésének relatív valószínűsége

V.7. Kapcsolat az infravörös spektrummal

Ugyancsak az V.5. ábrán a polarizációs lépcsők alá vetítettük azt az infravörös spektrumot, melyet akkor figyelhetnénk meg, ha a molekulahalmazt $n+n_0$ hullámszámnál

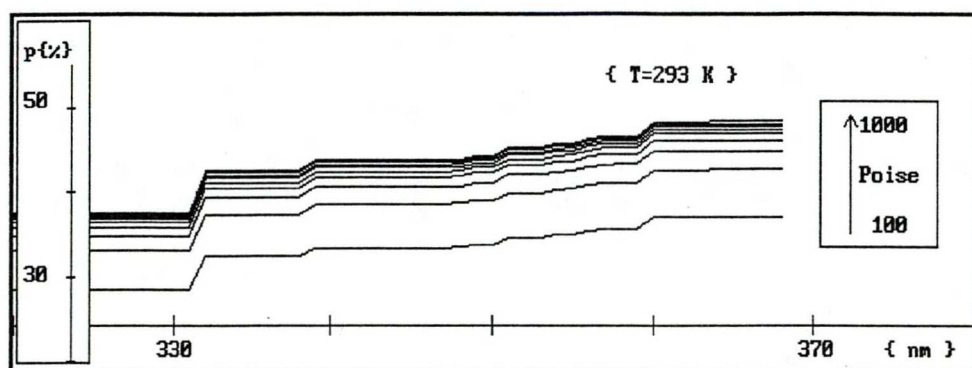
gerjesztenénk és n hullámszámnál figyelniük meg. Ezzel kapcsolatban már tettünk észrevételeket, ugyanis a koncentrációs kioltás lehetetlenné teheti a detektálást. A görbén jól láthatóan elkülönülnek az elektronátmenettel párhuzamos és attól eltérő irányú vibrációs átmenetek; az eltérő irányú vibrációs átmenetek a lépcsők élénél helyezkednek el, a párhuzamosak másutt, a spektrum konstans értékei alatt. Itt szeretnénk felhívni a figyelmet, hogy az elektronátmenet vertikális volta miatt az abszorpcióban - a kiválasztási szabályok korlátozásai mellett - azok az átmenetek valószínűek, melyek az elektronátmenet irányával párhuzamosak. Ennek megfelelően amennyiben az abszorpciós spektrum rendelkezik lokális maximumokkal, egy abszorpciós sáv területén strukturált, akkor az abszorpciós maximumoknak a polarizációs spektrum konstans szakaszánál kell elhelyezkedniük.

V.8. Transzformáció a kísérleti körülményekre

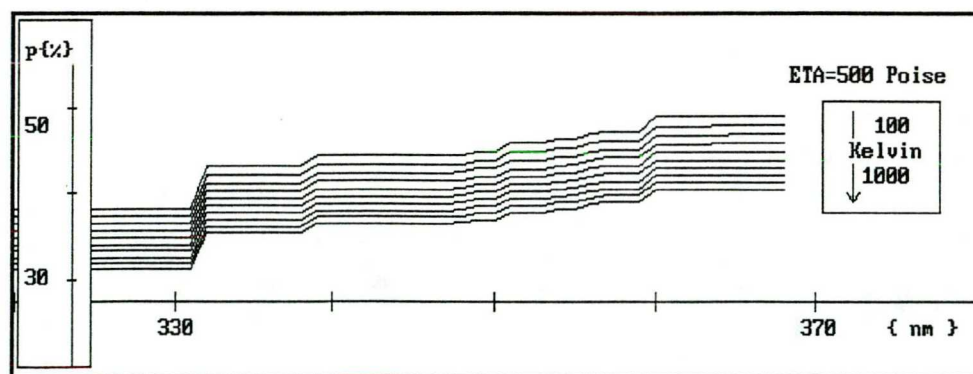
Elméleti polarizációs spektrumunkat a Szvesnyikov-Feofilov formula segítségével a mérés körülményeihez illeszthetjük:

A viszkozitás, a hőmérséklet és az intermolekuláris kölcsönhatásokat leíró paraméter néhány értéke mellett az említett formulával kiszámítottuk a polarizációs spektrumot.

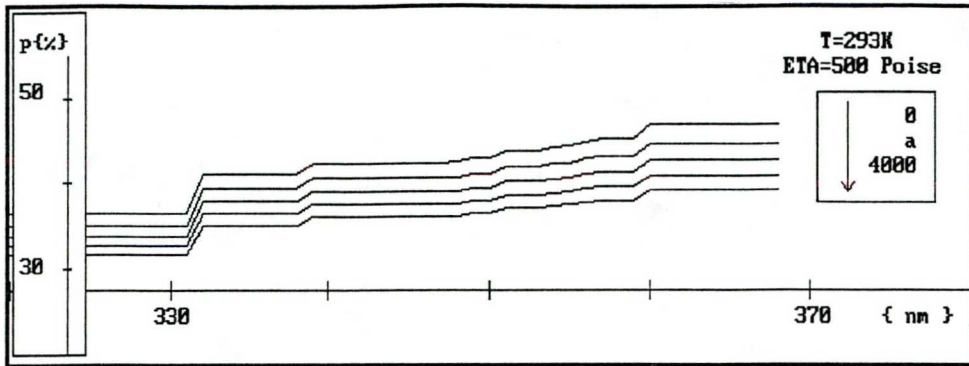
Ezáltal a kvantumkémiai számításmód következtében elszigetelt molekulák környezetét tapasztalati formulával figyelembe tudtuk venni (V.6-8.ábra).



V.6.ábra A viszkozitás hatása az elméleti polarizációs spektrumra



V.7.ábra Az elméleti polarizációs spektrum hőmérsékletfüggése



V.8.ábra Az intermolekuláris kölcsönhatási állandó változásának hatása az elméleti polarizációs spektrumra

Számításainkat összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az antracén molekulára végzett elméleti számításaink hasonló lépcsős szerkezetű polarizációs spektrumot eredményeztek, mint a sztereokémiai szempontból hasonló felépítésű festékek kísérleti polarizációs spektrumai. Az antracén kísérleti polarizációs spektrumának mérésével elméleti számításainkat ellenőrizhetjük. Természetesen az oldószerhatás az egész spektrumot eltolhatja a nagyobb hullámhosszak irányába, de a koncentráció szerencsés választása esetén a struktúra összehasonlítható.

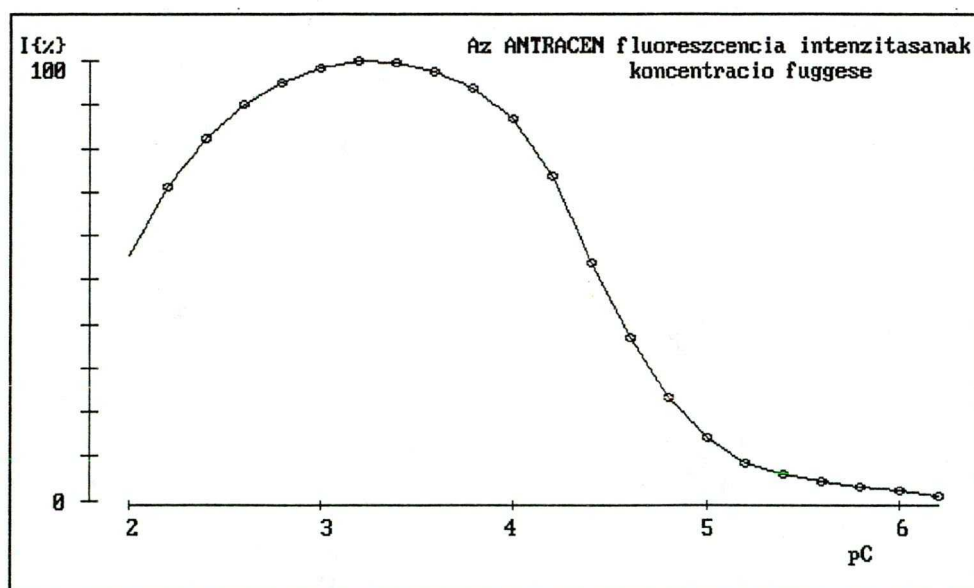
VI. Kísérleti eredmények

VI.1. Oldatok kiválasztása

A polarizációs spektrumok meghatározásakor bizonyos mérési feltételek mellett a szekunder fluoreszcencia depolarizáló hatása jelentős lehet. Ilyen például az az eset, amikor nagy valószínűségű az egyetlen molekula által emittált foton reabszorpciója. Emellett ismert, hogy a legtöbb fluoreszkáló anyag esetében létezik egy olyan koncentrációhatár, ami felett a koncentrációs kioltás miatt csökken a fluoreszcencia intenzitása. Ez a két tulajdonság a mérések során felső korlátot jelent az alkalmazandó koncentráció megválasztásában. Ugyanakkor a polarizációs spektrumot az abszorpciós spektrum minimumainak környezetében is mérni kívánjuk, emiatt túlságosan kis koncentrációkkal szintén nem dolgozhattunk, hiszen ez a mérések jel-zaj viszonyát kedvezőtlenül befolyásolta volna. Az optimális koncentráció meghatározása érdekében több, különböző koncentrációjú antracén oldat emissziójának intenzitását mértük, és kiválasztottuk azt a koncentrációt, amelynél a fluoreszcencia intenzitása még lineárisan arányos a koncentrációval (nem lép fel koncentrációs kioltás), ugyanakkor a minta akkora jelet szolgáltatott, amely lehetővé tette a polarizációfok

meghatározását az abszorpciós minimumok környezetében is. A méréseket Hitachi Perkin Elmer MPF 2A fluoriméteren végeztük 90° -os gerjesztési-megfigyelési optikai elrendezés mellett, 1 cm-es küvettával.

A mérésekből kitűnik, hogy a $8 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ koncentráció a fenti megszorításoknak megfelel, így további vizsgálataink során ezt a koncentrációt használtuk (VI.1.ábra)



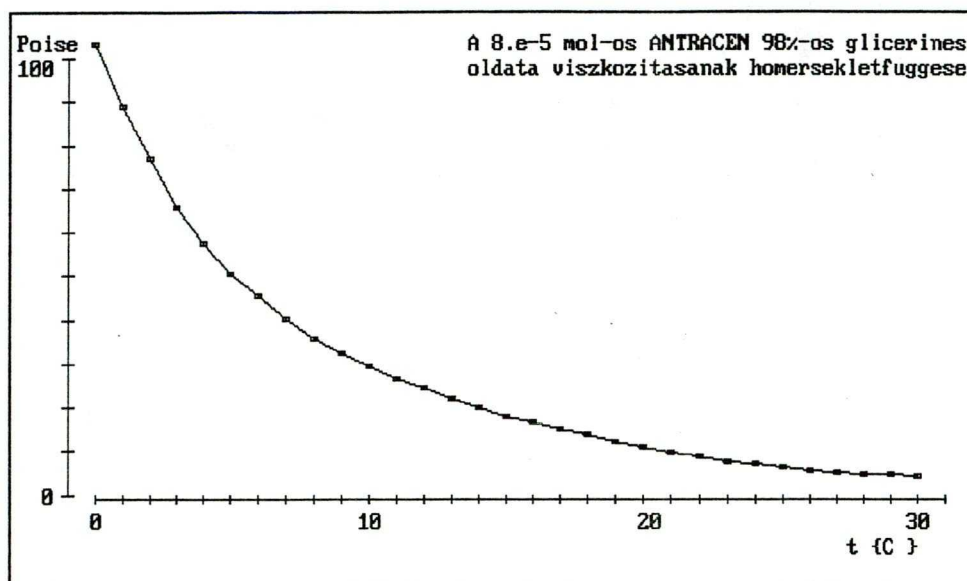
VI.1.ábra Antracén oldatok fluoreszcencia intenzitásának koncentrációfüggése

VI.2. A viszkozitás

A fluoreszkáló molekulák a gerjesztett elektronállapotban véges - 10^{-7} s - ideig tartózkodnak. Ez elegendő ahhoz, hogy a molekulák állandó, rendezetlen mozgásuk miatt elforduljanak, ami a polarizációfokot természetesen meghamisítja. Ezt a hatást - oldatok esetében - a viszkozitás növelésével lehet csökkenteni. Ennek érdekében elkészítettük a 8×10^{-5} mol/dm³ -es antracén 98%-os glicerines oldatát.

Ismert, hogy a viszkozitás a hőmérséklettel exponenciális függvény szerint változik. A Perrin-Ljovsin egyenletből az is kitűnik, hogy a hőmérséklet a viszkozitás megváltozása nélkül is módosítja a polarizációs spektrumot. Ez a hatás azonban 20°C hőmérsékletkülönbség mellett - a Perrin-Ljovsin egyenlet alapján - a polarizációfoknak mindössze 0.1 %-os csökkenését eredményezi. A fentiekből kitűnik, hogy a hőmérséklet megváltozása következtében megváltozott viszkozitás nagyságrendekkel nagyobb mértékben módosítja a polarizációfokot, mint csupán a hőmérsékletnek a változása. Ugyanakkor, amennyiben a viszkozitást a glicerin koncentrációjával állítanánk be, megváltozna a fluoreszkáló molekulák mikrokörnyezete, ami nem tenné lehetővé a különböző viszkozitású oldatok polarizációs spektrumainak összehasonlítását.

Az ismerttetett okokból a 8×10^{-5} mol/dm³-es antracén 98%-os glicerines oldatával dolgoztunk, melynek viszkozitását a hőmérséklet módosításával változtattuk. Az oldat viszkozitásának hőmérsékletfüggése az alábbi ábrán látható.



VI.2.ábra A méréseknél használt ANTRACÉN oldat viszkozitásának hőmérsékletfüggése

VI.3. Az antracén abszorpciós spektruma

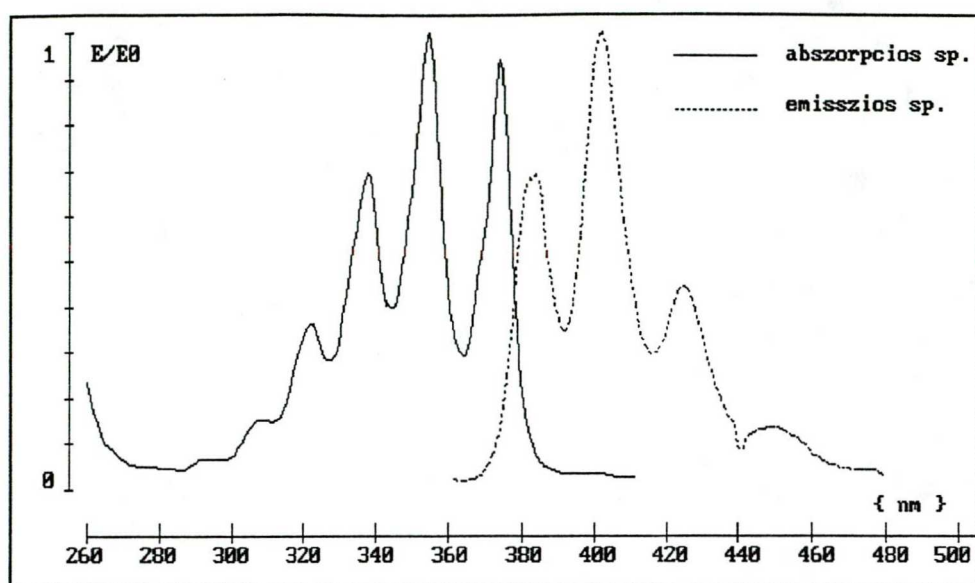
A 8×10^{-5} mol/dm³-es antracén 98%-os glicerines oldatának abszorpciós spektrumát SPECORD UV VIS spektrofotométerrel mértük. A fotométerhez kapcsolt számítógép 5 cm^{-1} -es pontossággal gyűjtötte az adatokat. A mérésekből kitűnik

(VI.3.ábra), hogy az első elektrongerjesztés $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$ átmenete 380nm környezetébe esik. A hosszúhullámú abszorpciós sáv rövidhullámú határára az abszorpciós spektrumból nem következtethetünk egyértelműen, hiszen ez éppen a polarizációs mérésekből állapítható meg. Az azonban nyilvánvaló, hogy az antracénnek még 280nm körül is viszonylag nagy az abszorpciója. Viszont a számítások alapján az antracén második elektrongerjesztése 325nm-nél van. Ennek értelmében az antracén 325nm-nél kisebb hullámhosszú gerjesztéseihez negatív polarizációfok értékeknek kellene tartozniuk, hiszen a számítások szerint az $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$ átmenet polarizációs iránya merőleges az $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$ átmenetére.

VI.4. Az antracén emissziós spektruma

Az emissziós spektrumot HITACHI PERKIN ELMER MPF 2A fluoriméterrel mértük a 360nm-nél 5nm sáv szélességű gerjesztéssel, 5nm-es megfigyelési sáv szélességgel a 370-500nm-es tartományban. A VI.3. ábrán látható, hogy az abszorpciós és emissziós spektrumok a 375nm-es hullámhosszra tükörszimmetrikusak. Ismert, hogy a kísérleti spektroszkopiában ezt a hullámhosszat tekintjük a tiszta elektronátmenet hullámhosszának. Az elméleti számításaink ismertetésekor említettük, hogy az első elektrongerjesztés PPP közelítésben 370nm-nek adódott. Mivel az elméleti polarizációs

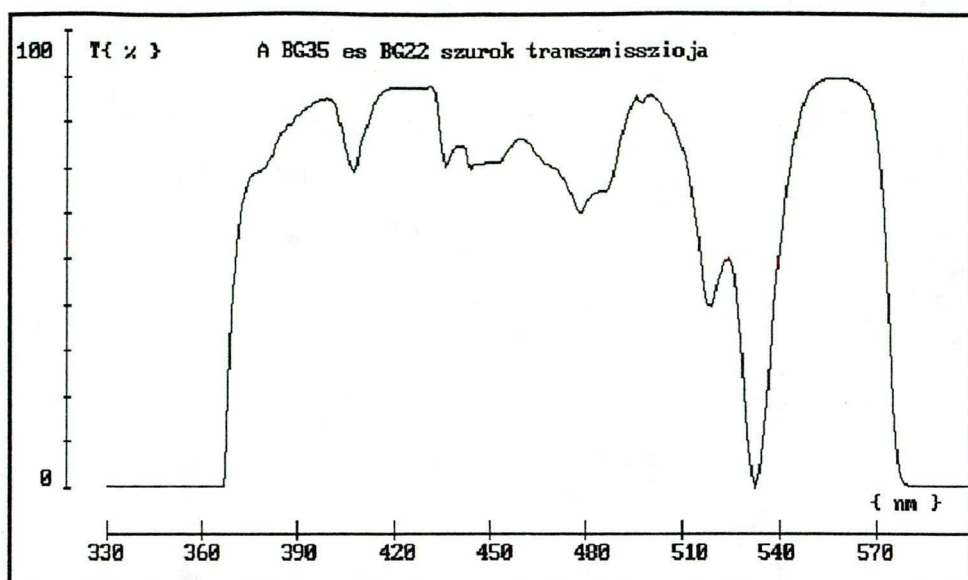
spektrum számításakor ehhez a hullámhosszhoz tartozó energiához viszonyítottuk a a vibrációs átmeneteket, ezért az elméleti polarizációs spektrumunk várhatóan az említett 5nm-el a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el a kísérleti polarizációs spektrumhoz viszonyítva. Azonban az eltolódás nem feltétlenül ered a PPP szemiepirikus módszerben alkalmazott, a IV. fejezetben részletesen ismertetett közelítésekből. Ugyanis a kvantumkémiai számítás különálló molekulát feltételez, és ismert okokból az oldószerhatás következtében a mérés során oldószerben levő molekulák spektrumának hosszúhullámú eltolódása valószínűsíthető. Másrészt a vibrációs szerkezetet az oldószerhatás egy sávon belül feltételezhetően nem homogén módon változtatja meg, tehát nem várható az abszorpciós és polarizációs spektrumnak sem a hosszabb hullámok felé történő konstans eltolódása, sem a tiszta elektrongerjesztéshez viszonyított szigorúan lineáris változása.



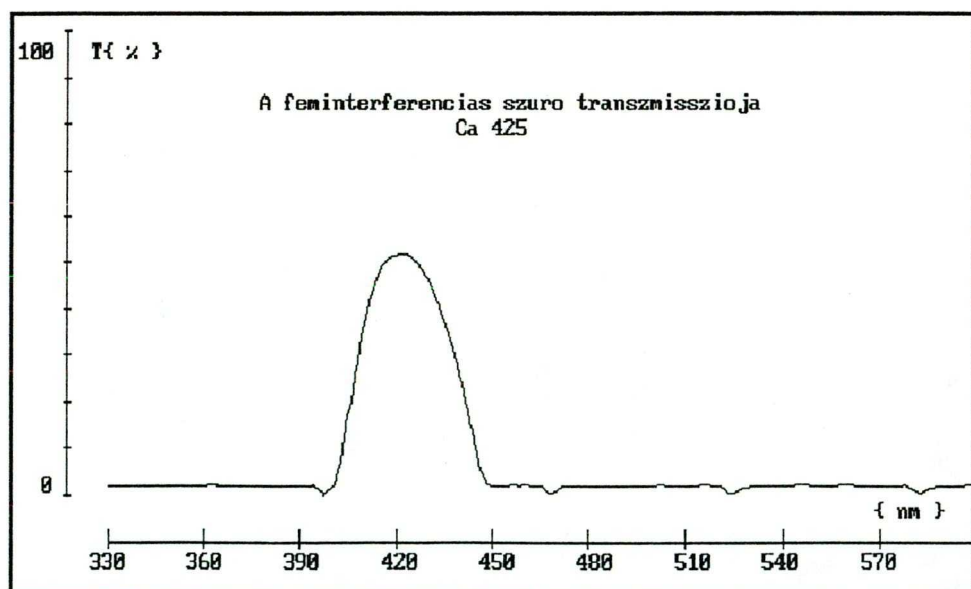
VI.3. ábra Az ANTRACÉN abszorpciós és emissziós spektruma

VI.5. Szűrők

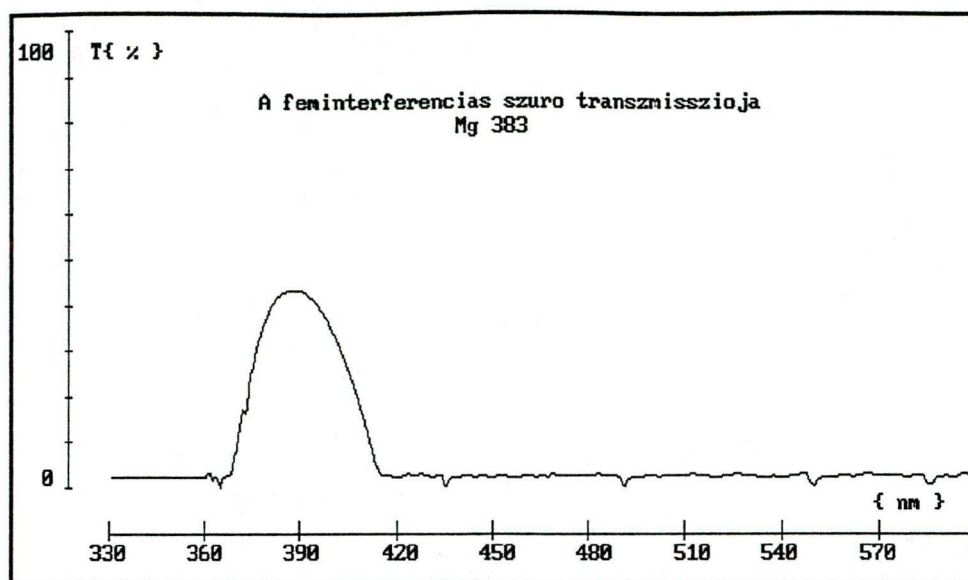
A VI.3. ábrán látható, hogy a polarizációfok méréséhez olyan szűrőket használhatunk, amelyek 375nm körül éles transzmissziós görbével rendelkeznek. Az üvegszűrők közül a BG35-ös szávszűrő rendelkezik ilyen tulajdonsággal, de 350nm-nél - kis transzmissziós értékkel - átengedi a sugárzást, ezért a BG22-es szűrővel együtt alkalmaztuk. Másrészt a BG35-ös szűrő transzmissziója - a mérések alapján (VI.4/a. ábra) - már 365nm felett jelentős, emiatt a polarizációs spektrumot a 360-380nm-es tartományban kétféle sávszűrővel is megmértük. A sávszűrők transzmissziós görbéit a VI.4/b. és VI.4/c. ábra ábrákon rajzoltuk fel.



VI.4/a.ábra A BG35 és BG22 szűrők együttes transzmissziója



VI.4/b.ábra A Ca425 fémlinterferenciás szűrő transzmissziója

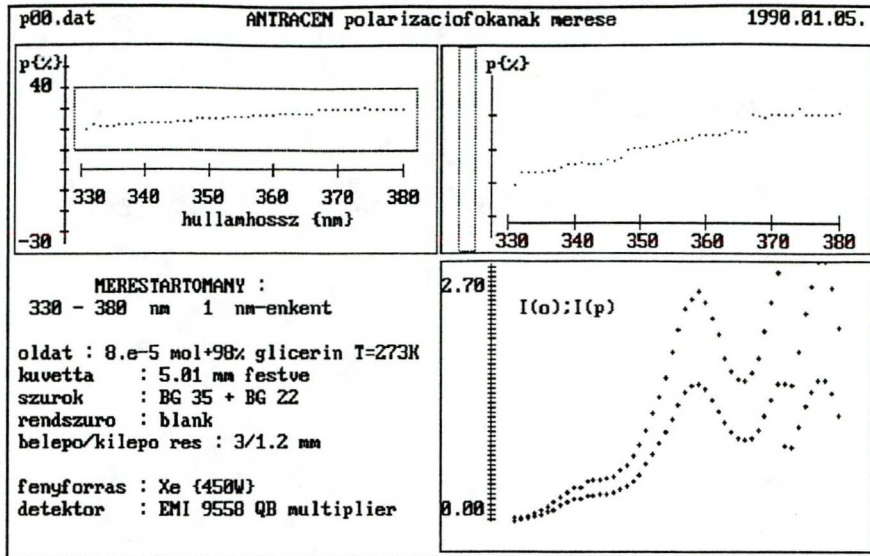


VI.4/c. ábra A Mg383 féminterferenciás szűrő transzmissziója

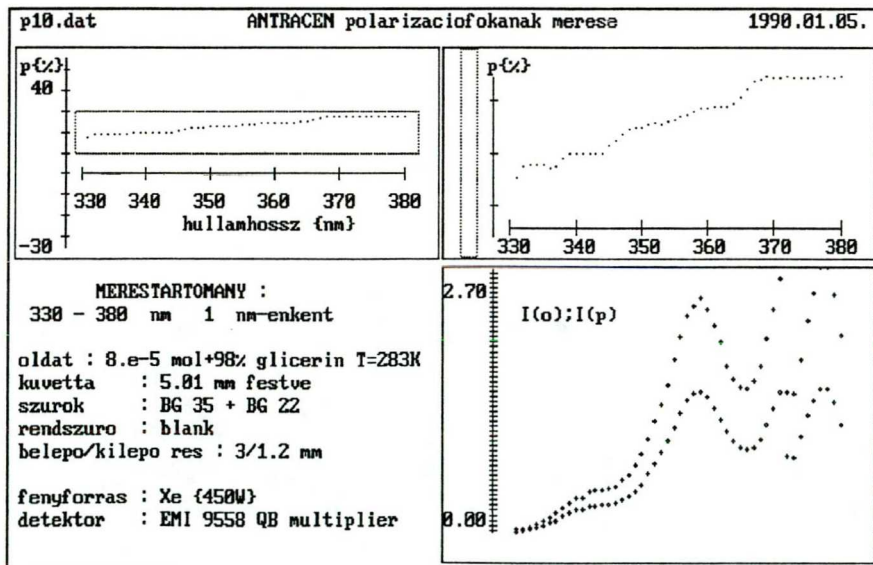
VI.6. A polarizációs spektrum

A polarizációs spektrum mérését a III. fejezetben ismertetett saját építésű polarizációs fluoriméterrel végeztük. A hőmérsékletet ultratermosztáttal szabályoztuk. A mért polarizációfok értékeket ábrázoltuk a VI.5/a.;VI.5/b. és VI.5/c. ábrák bal felső részén. Ugyanezen polarizációs spektrumok mellett azok $p(\%)$ szerint kisebb léptékű rajza látható. A polarizációs spektrumok alatt a mérés körülményeire leginkább jellemző adatokat írtuk fel. A polarizációs spektrumot az üveg optikai elemek miatt csak 330nm felett tudtuk mérni 1nm-enként 380nm-ig, ami a korábban említettek értelmében a tiszta elektrongerjesztés közelébe esik.

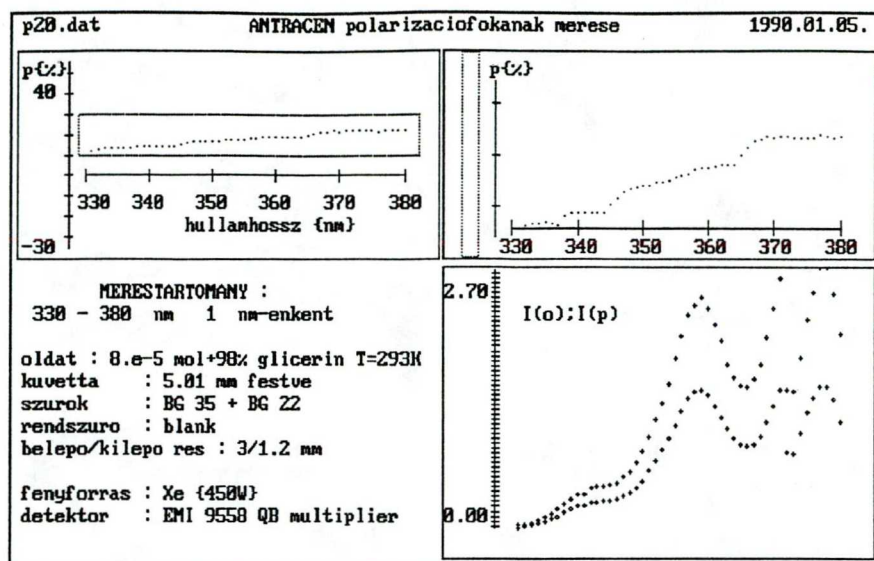




VI.5/a. ábra ANTRACEN polarizációfok mérésének mérési körülményei 0°C-on



VI.5/b. ábra ANTRACEN polarizációfok mérésének mérési körülményei 10°C-on



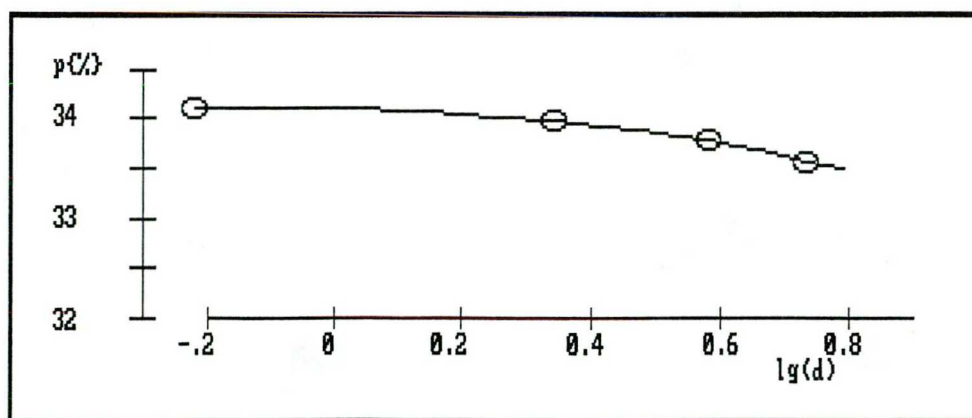
VI.5/c. ábra ANTRACEN polarizációfok mérésének mérési körülményei 20°C-on

A méréseket 0 ;10 és 20 °C-on végeztük. A minta viszkozitása ennek megfelelően rendre 103.5; 29.5 és 10.9 Poise volt. A növekvő viszkozitás - ismert okokból - a polarizációfok növekedését eredményezi. Az ábrák jobb alsó részén a polarizátorok különböző (párhuzamos $I(p)$ és merőleges $I(o)$) elrendezése mellett mért fluoreszcencia-intenzitás látható mV egységekben a hullámhossz függvényében. Az ábráról csupán annyi olvasható le, hogy a hosszabb hullámhosszak felé haladva az oldat mérhető fluoreszcenciájának intenzitása növekszik, valamint - tekintettel arra, hogy a Vavilov-szabály értelmében egy abszorpciós sáv területén a fluoreszcencia kvantumhatásfoka állandó - az abszorpció nő. A fluoreszcenciaintenzitás növekedésének természetesen nemcsak az abszorpció növekedése

az oka, hanem a lámpa spektrális eloszlása, a polarizációs viszonyok változása, valamint a berendezés optikai elemei fényelnyelésének hullámhosszfüggése is.

VI.7. A rétegvastagság módosítása

A szekunder fluoreszcencia depolarizáló hatása a mérések során oly módon csökkenthető, hogy a minta rétegvastagságát lehetőleg minél kisebbre választjuk. Sajnos ennek határt szab az a körülmény, hogy a rétegvastagság csökkenésével a fluoreszcencia intenzitása is jelentősen lecsökken. Ezért például az 1mm-es küvetták esetében csak a 360-380nm-es tartományban tudtunk mérni. Azonban a szekunder fluoreszcencia depolarizáló hatása várhatóan éppen ebben a tartományban a legjelentősebb, hiszen itt található az abszorpciós spektrum maximuma.



VI.6. ábra A rétegvastagság hatása a polarizációfokra

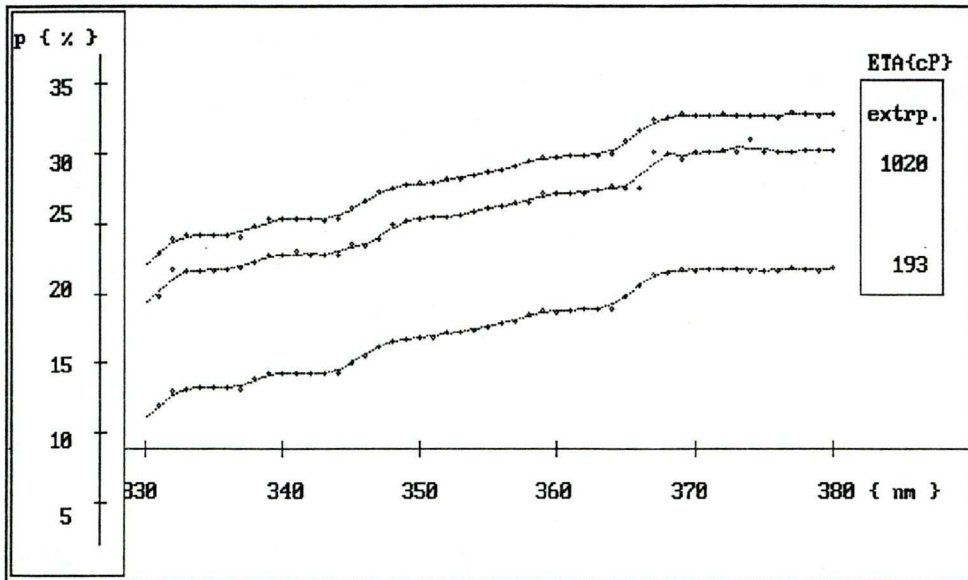
A kvantitatív összefüggés megállapítása céljából három rétegvastagság mellett, állandó hőmérséklet, viszkozitás és koncentráció értékek esetében 370nm-nél megmértük a polarizációfokot. A mért értékeket a rétegvastagság logaritmusának függvényében a VI.6. ábrán rajzoltuk fel. A mérési eredményekből látható, hogy a szekunder fluoreszcencia depolarizáló hatása az általunk alkalmazott 5.01mm-es rétegvastagság esetében jelentkezik ugyan, de a polarizációfok értékekben emiatt 1%-nál nagyobb hiba nem valószínűsíthető. Ez nem azt jelenti, hogy vékonyabb rétegek alkalmazása esetén a polarizációfok értéke nem magasabb. Azonban ez a növekedés a mérés hibáját nem haladja meg. Ugyanis, ha arra gondolunk, hogy a szekunder fluoreszcenciát megelőző reabszorpcióra ugyancsak a Beer-törvény megszorításai érvényesek, akkor ebből kitűnik, hogy az ábrán látható görbe meredeksége a kisebb rétegvastagságok felé haladva csak csökkenhet.

Az elmondottak miatt mérési eredményeinket a szekunder fluoreszcencia okozta hibáktól nem korrigáltuk.

VI.8. A valódi polarizációs spektrum

Az antracén polarizációs spektrumát - a korábban elmondottak értelmében - három különböző hőmérsékleten mértük. Ennek megfelelően három különböző viszkozitású oldat

polarizációs spektruma állt rendelkezésünkre, hogy a valódi polarizációs spektrumot meghatározzuk. Erre a 0°C -on és a 20°C -on mért polarizációs spektrumokat használtuk fel. A valódi polarizációs spektrum természetesen magasabb polarizációfok értékeket mutat, mint a mért spektrumok (VI.7. ábra).



VI.7. ábra A valódi polarizációs spektrum számítása két, eltérő viszkozitású oldat polarizációs spektrumából

A számításokat az I. fejezetben leírt módon végeztük el. A valódi polarizációs spektrum által mutatott határpolarizáció lényegesen alacsonyabb, mint az elmélet által szolgáltatott 0.5-ös érték, mely több okra vezethető vissza:

Elméleti megfontolásaink ismertetésekor említettük, hogy emisszióban minden esetben több emissziós oszcillátor van jelen. Még abban az esetben is eltérnek egymástól a különböző energiájú fotonokat emittáló oszcillátorok irányai, ha a gerjesztés a tiszta elektronátmenetnél történik. Természetesen ez depolarizálja az emittált fényt. A depolarizáló hatást oly módon csökkenthetjük, ha az emissziós oldalt lehetőleg egy szűk sávban figyeljük meg. Azonban ez nem feltétlenül vezet eredményre, hiszen a mérhető fluoreszcenciaintenzitás is jelentősen lecsökken. Másrészt a szekunder fluoreszcencia depolarizáló hatásán túlmenően az intermolekuláris kölcsönhatások növekedése ugyancsak a polarizációfok csökkenését eredményezi, ahogy azt az első fejezetben az elméleti polarizációs spektrum tárgyalásakor bemutattuk. Elképzelhető, hogy a Perrin-Ljovsin formulában szereplő egyéb paraméterek ismerete esetén az intermolekuláris kölcsönhatásokra jellemző paraméter - legalább nagyságrendben - meghatározható lenne. Ezzel kapcsolatban azt említjük meg, hogy az említett egyenletben szereplő paraméterek pontos értékeire vonatkozóan néhány megállapítás, miszerint az oldat mért viszkozitása jelentősen eltérhet a molekulák közvetlen környezetében levő mikroviszkozitástól. Amennyiben arra gondolunk, hogy a gerjesztés révén rendszerbe juttatott energia a lumineszkáló molekulák környezetének hőmérsékletét módosíthatja, valamint a gerjesztett elektronállapotban

lejátszódó relaxációk a rendszer energiatartalmát növelik, ami szükségképpen a hőmérséklet emelkedését eredményezi. Ez a mikroviszkozitást igen nagy mértékben lecsökkentheti. A későbbiek során érdemes megvizsgálni, hogy az oldat viszkozitását állandó értéken tartva, a különböző glicerin koncentrációk és hőmérsékletek mellett hogyan változik a polarizációfok. Az említett esetben ugyanis megváltozik az intermolekuláris kölcsönhatási konstans, és ennek megfelelően a teljes rendszer energiaevezetőképessége is.

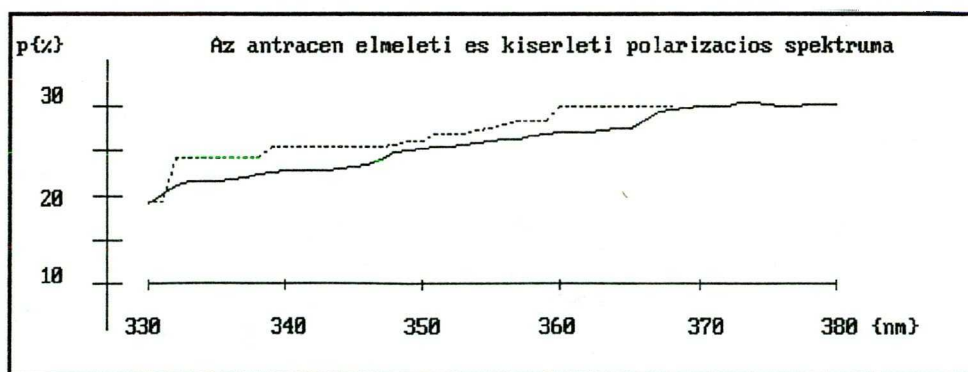
VI.9. Az elméleti és kísérleti polarizációs spektrumok összehasonlítása

A mérési körülményeinkhez a Perrin-Ljovsin formula felhasználásával meghatároztuk az antracén molekula elméleti polarizációs spektrumát. A molekula virtuális térfogatát közelítőleg a Dreiding-modell adatai alapján állapítottuk meg, a molekula hossz tengelyének nagyságát egy kocka élének tekintve. Amennyiben az intermolekuláris kölcsönhatási állandót módosítjuk, akkor elérhető, hogy az elméleti spektrumot a kísérleti polarizációs spektrum tartományába toljuk. Ezt a VI.8. ábrán azért nem tettük meg, mert az előzőekben utaltunk arra a körülményre, hogy a mért viszonylag alacsony polarizációfok értékeknek az intermolekuláris kölcsönhatásoktól független oka is lehet. Ezt követően a számított spektrum alá vetítettük a 0°C-on, 103.5 Poise



viszkozitás mellett mért kísérleti polarizációs spektrumot. Az előző fejezetekben vázolt feltételezéseink és megállapításaink alapján a két - elméleti és kísérleti - polarizációs spektrum összevetéséből az alábbi megállapításokat tehetjük!

Az antracén első tiszta elektrongerjesztési energiája a számítások szerint mintegy 5nm-el rövidebb hullámhosszú foton energiájának felel meg, mint amit a kísérleti mérések valószínűsítenek. A korábbiakban utaltunk rá, de itt ismét szeretnénk felhívni a figyelmet arra, hogy ez nem feltétlenül a számítás hibáját jelenti - ami a PPP módszer korlátait tekintve nem lenne meglepő - ,hanem - ismert okokból - az oldószerhatás hasonló mértékű és előjelű eltolódást eredményezhet. Az elméleti polarizációs spektrum első lépcsőjének eltolódása ennek értelmében nyilvánvaló.



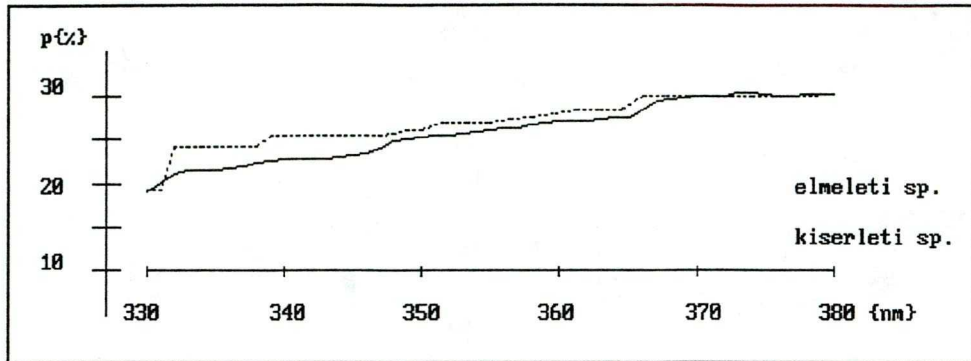
VI.8. ábra Az ANTRACÉN elméleti uton számított és a mért polarizációs spektruma

A két polarizációs spektrumban a vizsgált tartományon a lépcsők száma megegyezik. Mindkét spektrum középső részén egy átmeneti tartomány figyelhető meg, ahol a spektrumok nem mutatnak ugrásszerű polarizációfok változásokat. Az elméleti megfontolásainkból, valamint az antracén - és a sztereokémiai szempontból hasonló felépítésű molekulák - infravörös spektrumából tudjuk, hogy a vibrációs átmenetek nagyobb része erre a tartományra esik. Mivel ezen átmenetek között - elméleti megfontolásainkat szem előtt tartva - olyanok is léteznek, amelyek hozzájárulnak az abszorpciós oszcillátornak az emissziós oszcillátortól való elfordításához, így az említett átmenetek energetikailag elosztva jelennek meg a spektrumban, létrehozva az ábrán látható átmeneti szakaszt.

A vizsgált spektrumtartományban - tekintettel arra, hogy a polarizációs spektrumok 330 nm-es lépcsőjének helye a kísérleti és elméleti eredmények szerint megegyezik, valamint a fentebb említett eltolódás létezik - az elméleti spektrum rövidebb, mint a kísérleti polarizációs spektrum. Ez azt jelenti, hogy a vibrációs átmeneti energiák a számítások szerint alacsonyabbak, mint ugyanezen kísérleti energiák, vagyis a számítások az erőállandók valódi értékét alábecsülik.

A lépcsők magasságában és hosszában ugyancsak eltérések mutatkoznak. Figyelemre méltó azonban, hogy a lépcsőmagasságok arányaikban megegyeznek. A lépcsők hossza az erőállandók korrekciójával azonos tartományba tolható. Egyetlen eltérés a

337-347nm-es tartományban van, ahol a számítások szerint a lépcső 4nm-el hosszabb, mint az a kísérleti spektrumból leolvasható.



VI.9. ábra Az ANTRACÉN korrigált elméleti és kísérleti polarizációs spektruma

Az elméleti spektrum meredeksége lényegesen kisebb, mint a kísérleti polarizációs spektrumé. Ez két okra vezethető vissza: egyrészt az elméleti polarizációs spektrumok számításánál az alapharmonikusok és az első felharmonikusok összintenzitásához viszonyítottuk az egyes sugárzásos vibrációs átmenetek intenzitásait. Amennyiben ezt módosítjuk, az elméleti polarizációs spektrum meredeksége nő. Másrészt a számításaink során nem vettük figyelembe, hogy a fluoreszcencia lecsengési ideje a gerjesztés hullámhosszának csökkenésével megváltozhat, a gerjesztett elektronállapot vibrációs relaxációjának időtartama a magasabb gerjesztett

állapotból történő relaxáció esetében nagyobb lehet, mint az alacsonyabb vibrációs gerjesztett állapotból. Az emiatt fellépő rotációs depolarizáció növekedése a rövidebb hullámhosszak felé ugyancsak a polarizációs spektrum meredekségét növeli.

Összefoglalás

A fluoreszcencia polarizációjának vizsgálatára vonatkozó eredményeinket az alábbiakban összegezhetjük :

1. A polarizációs spektrumok mérésére optikai szempontból módosítottunk egy polarizációs fluorimétert. A mérések kiértékelésének könnyítésére, valamint a mérési pontosság növelése érdekében számítógépes adatgyűjtést és kiértékelést valamint zajszűrést valósítottunk meg. A mérőprogram lehetővé teszi a polarizációfok viszonylag gyors és pontos félautomatikus mérését. A program és az illesztőegység úgy készült, hogy a polarizátorokat és a hullámhossz dobot meghajtó motorok beépítésével a mérés teljesen automatikussá válik.

2. Az említett polarizációs fluoriméterrel megmértük az antracén polarizációs spektrumát, mely a hosszúhullámú abszorpciós sávon belül is strukturált -lépcsős- szerkezettel rendelkezik. Ez a szerkezet összefüggést mutat a korábban tanulmányozott, sztereokémiai szempontból hasonló - de kvantumkémiai módszerekkel kellő pontossággal nem vizsgálható- festékek polarizációs spektrumával.

3. A Pariser-Parr-Pople kvantumkémiai módszerrel kiszámítottuk az antracén molekula elektronátmeneteihez tartozó energiákat, oszcillátorerősségeket és az átmeneti momentumok irányait. Az Urey-Bradley erőter felhasználásával számításokat végeztünk a molekula vibrációs átmeneteire. Az eredmények felhasználásával lehetőség nyílt az infravörös spektrum számítására, melyet összehasonlítottunk a karakterisztikus kísérleti értékekkel. Az így ellenőrzött szemiepirikus módszer jó paraméterezése lehetővé tette az elméleti polarizációs spektrumra kapott eredmények összehasonlítását a kísérleti spektrummal.

4. Elméleti magyarázatot találtunk a polarizációs spektrum lépcsős szerkezetének kialakulására. Ennek során fel kellett tételezni, hogy a fluoreszkáló molekulák gerjesztett elektronállapotában radiatív átmenetek is létrejöhetnek. A sugárzásos és sugárzásmentes vibrációs relaxációkra vonatkozó kvantitatív összefüggések felírásával sikerült pontos megfogalmazását adni annak a mechanizmusnak, amellyel a fluoreszkáló molekulák a gerjesztett elektronállapot vibrációs alapállapotába juthatnak. A fluoreszcencia belső kvantumhatásfokának bevezetésével és elméleti értelmezésével abszorpció és emisszió közötti gerjesztett elektronállapotú vibrációs relaxációra olyan molekuláris jellemzőt definiáltunk, mely döntően meghatározza a polarizációs spektrum szerkezetét.

5. A kvantumkémiai módszerrel meghatározott molekuláris paramétereknek az elméletbe történő behelyettesítésével kiszámítottuk az antracén elméleti polarizációs spektrumát. A számítások során az alap- és első felharmonikus vibrációs átmenetek figyelembevételével a kísérleti polarizációs spektrummal összehasonlítható elméleti eredményeket kaptunk. Ezen elméleti eredményeknek empirikus formulákba történő beírásával bemutattuk a mérési körülmények és a molekulakörnyezet polarizációs spektrumra gyakorolt hatását. Az antracén, mint modellmolekula példáján külön kitértünk a belső kvantumhatásfok szerepére és a polarizációs spektrumra gyakorolt hatására.

6. Az antracén elméleti és kísérleti polarizációs spektrumainak összehasonlítása valószínűsíti az elméletünkben megfogalmazott gerjesztett elektronállapotú vibrációs relaxációs mechanizmus létezését. Az elmélet értelmezi a polarizációs spektrum lépcsőinek és az abszorpciós spektrum predomináns frekvenciáinak kapcsolatát, valamint azt a tényt, hogy a lehetséges vibrációs átmenetek nagy száma ellenére csak néhány lépcső figyelhető meg a polarizációs spektrumban.

IRODALOMJEGYZÉK

- Atkins A.W. (1984), Solution Manual for Molecular Quantum Mechanics
Oxford University Press, Oxford
- Behaven G. H., Johnson E. A., Willis H. A. and Miller R. G., (1961), Molecular Spectroscopy
Heywood and Co., London
- Davies M. (1963), Infrared Spectroscopy and Molecular Structure
Elsevier Publishing Company,
New York
- Feofilov?*
Flett M. St. C. (1985) Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infra-red
Kiadó?
- Gribov L. A., Sztjepanov B. I., Jeljasevics M. A., and Volkenstejn M. V. (1979), Molekularengések
Akad. K., Budapest
- Kapuy E., Török F. (1975), Az atomok és molekulák kvantumelmélete
Akad. K., Budapest
- Kovács I., Szöke J. (1987), Molekulaspektroszkópia
Akad. K., Budapest
- Lowe J. P. (1978), Quantum Chemistry
Academic Press, New York
- Marek Nándor (1960), Doktori értekezés *szeged?*
- Murrell J. N., Harget A. J., (1972), Semi-Empirical Self-Consistent-Field Molecular-Orbital Theory of Molecules
John Wiley, London
- Nakanishi K. (1962), Infrared Absorption Spectroscopy
Tokyo
- Orchin M., Jaffé H. H., (1971), Symmetry, Orbitals, and Spectra
Wiley-Interscience, New York

- Parker C. A. (1968), *Photoluminescence of solutions*
Elsevier Publishing Company,
New York
- Pringsheim P. (1949), *Fluorescence and Phosphorescence*
Intersc. Publ., New York
- Pullman B. (1982), *Quantum Mechanics of Molecular
Conformations*
John Wiley, London
- Schaefer H. F. (1985), *Quantum Chemistry*
Clarendon Press, Oxford
- Szalay L., Damjanovich S., (1983) In *Lumineszcencia a
biológiában és az orvostudományban*
Akad. K., Budapest
- Cannon C. G., Sutherland G. B. B. M. (1951). *Spectrochim. Acta*
4, 373
- Fröhlich P. (1925). *Z. Phys.* 35, 193
- Fröhlich P. (1926). *Phys.Rev.* 27, 803
- Gurinovics G. P. (1958). *Izv. Akad. Nauk USSR* 11, 1407
- Gurinovics G. P., Szarzszevszkij A. M. and Szevsenko A. N.
(1959). *Opt. i Szpektr.* 7, 668
- Jablonski A. (1935). *Z. Phys.* 96, 236
- Jablonski A. (1955). *Nuovo Cimento* 5, 995
- Karplus M., Warshel A. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 16
- Kasha M. (1950). *Discuss. Faraday Soc.* 9, 14
- Kasha M. (1960). *Radiat. Res. Suppl.* 2, 243
- Ketskemény I., Marek N. and Sárkány B. (1958).
Acta Phys. et Chem. 4, 21
- Laffitte E. (1955). *Ann. Physique* 10, 71
- Ljovsin V. L. (1924). *Z. Phys.* 26, 278

- Ljovsin V. L. (1925). Z. Phys. 34, 330
- Marek N. (1964). Z. Naturforschung 19a, 371
- Marek N. (1966). Z. für Phys. Chem. 232, 228
- Merritt E. (1926). Phys. Rev. 27, 804
- Nichols E. L. (1917) Phys. Rev. 9, 113
- Overend J., Sherer J. R., (1960). J. Chem. Phys. 32, 1289
- Perrin F. (1929). Ann. Physique 12, 169
- Perrin F, (1934). J. Phys. Rad. 5, 497
- Perrin F. (1936). J. Phys. Rad. 7, 1
- Vavilov S. I. (1922). Z. f. Phys. 22, 266
- Vavilov S. I. (1927). Z. f. Phys. 42, 311
- Wiberley S. E., Gonzalez R. D., (1961). Appl. Spectr. 15, 174

Hálás köszönetemet fejezem ki Dr. Marek Nándor egyetemi docens úrnak, hogy a dolgozat elkészítésének feltételeit biztosította. Külön köszönöm, hogy a probléma megfogalmazásához a vonatkozó eredményeit rendelkezésemre bocsátotta, munkámat mindvégig messzemenően támogatta, és a dolgozat összeállítását hasznos tanácsaival segítette.

Köszönettel tartozom munkatársaimnak a mérőberendezés automatizálásában és az oldatok előkészítésében nyújtott segítségükért.