

József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Tanszéke

LÉZERFESTÉKEK LUMINESZCENCIA-POLARIZÁCIÓJA

Doktori disszertáció

Farkas Zsuzsa

tanársegéd

S z e g e d

1985

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	5
1. A polarizációfok definíciója.....	8
2. A lumineszcencia polároosságának meghatározása.	14
2.1. Az abszorpciós és az emissziós átmenetek jellegének meghatározása.....	14
2.2. A polarizációfok elméleti meghatározása az oszcillátor-modell alapján.....	20
2.2.1. A lineáris oszcillátorok egymással párhuzamosak, a gerjesztés lineárisan poláros fénnel történik.....	20
2.2.2. Minden irányban egyenletesen eloszló, nyugalomban lévő oszcillátorok gerjesztése lineárisan poláros fénnel.....	21
2.2.3. A lumineszcencia polároossága szöget bezáró abszorbeáló és emittáló dipólusok esetében	24
3. A fluoreszcencia depolarizációja.....	41
3.1. A rotációs depolarizáció.....	44
3.1.1. Gömbszerű molekulák rotációs depolarizációja.....	45
3.1.2. Rudszerű molekulák rotációs depolarizációja.....	57



3.2. A koncentrációs depolarizáció.....	73
3.3. Hőmérsékleti depolarizáció.....	76
3.4. A "hullámhossz" depolarizáció.....	77
3.5. További depolarizáló tényezők.....	79
4. Viszkózus oldatok poláros lumineszcenciájának csillapodási idejére vonatkozó vizsgálatok át- tekintése.....	80
5. Az alkalmazott mérési eljárások; kísérleti eredmények.....	88
5.1. A vizsgált anyagok.....	88
5.2. Az abszorpciós és az emissziós spektrumok, valamint a kvantumhatásfok meghatározása...	89
5.3. A szinképekből meghatározható molekuláris jellemzők.....	95
5.4. A polarizációfok mérése, az eredmények érté- kelése.....	99
5.5. A csillapodási idő mérése, a mérések kiér- tékelése.....	107
5.6. A polarizációfok és a csillapodási idő alap- ján számítható molekuláris jellemzők.....	115
Összefoglalás.....	122
Irodalomjegyzék.....	125

Bevezetés

Az utóbbi években számos új lézerfestéket állítottak elő annak érdekében, hogy a lézerek hangolási tartományát, illetve az energia hasznosítását növeljék.

Ezek közé tartoznak az ún. bifluorikus vegyületek, amelyekben két különböző kromofor van összekapcsolva. Alkalmas festékpár-választás esetén szélesebb abszorpciós sávot, s így megfelelő körülmények között jobb hatásfokot biztosítanak, mint a hagyományos, általában keskeny abszorpciós sávval rendelkező monokromoforok.

A bikromofor vegyületek a festéklézerek aktív anyagaként való felhasználásukon kívül is nagy jelentőséggel bírnak. Tulajdonságuk, hogy a rájuk eső fény frekvenciáját átalakítani képesek, lehetővé teszi felhasználásukat például a szcintillációs mérés technikában és napkollektorok készítésénél.

A dolgozatban olyan vegyületek fluoreszcencia-vizsgálatáról kívánunk beszámolni, amelyek az általunk korábban már tanulmányozott bikromatikus vegyületekben a donor-részt helyettesítve a festék tulajdonságait előnyösen változtathatják meg vagy más festékek komponensei lehetnek; ugyanakkor önmagukban is mutatnak lézerhatást.

A lézerfesték kiválasztásakor ismerni kell annak abszorpciós és emissziós spektrumát, hatásfokát, a bikromatikus festékeknél az energiaátadás gyakoriságát, egyáltalán a molekulán belüli energiaátadási folyamat mechanizmusát. Ez utóbbi meghatározása szempontjából döntő jelentőségű a molekularészek – a donor- és az akceptor-rész – távolságának és térbeli elhelyezkedésének ismerete; a térbeli elrendeződésre fluoreszcencia-polarizációs mérésekből következtethetünk.

Emellett a polarizációfok ismerete azért is jelentős, mert a három másik fluoreszcencia-jellemzővel /emissziós szinkép, hatásfok, csillapodási idő/ való kapcsolata alapján az abszorpciós és az emissziós átmenetek jellegére nyerhetünk felvilágosítást, számolhatók továbbá pl. a csillapodási idő, a szolvatált fluoreszkáló részecske térfogata, diffúziós koefficiens stb.

Az intézetünkben végzett korábbi, a bifluorikus molekulákra és főként azok komponenseire vonatkozó polarizációs vizsgálatok eredménye ellentmondásban van néhány, a szakirodalomban Kawski által közölt kísérleti adattal.

Kawski a hosszú molekulák rotációs depolarizációjával kapcsolatban azt állapította meg, hogy az $1/p - \tau/\nu_n$ összefüggés nem lineáris; ezzel megkérdőjelezte az általánosan elfogadott Memming-féle elméletet is. A probléma értelmezésekor párhuzamot vont a hosszú

molekulák oldatbeli viselkedése és a biológiai vizsgálatoknál alkalmazott lipid-membránhoz kötött szerves molekulák mozgása között. Ez utóbbiból általánosítva kijelentette, hogy a hosszú molekulák rotációs depolarizációja méretüknél fogva korlátozott.

Az ellentmondás tisztázása érdekében érdemesnek tűnt e terület további kutatása. Megvizsgáltuk néhány rudszerű vegyület polarizációfokának hőmérséklettől, viszkozitástól, oldószerösszetételtől való függését.

A vizsgált vegyületeket a Göttingeni Egyetem Szerves Kémiai Intézetének vezetője, W. Lüttke professzor bocsátotta rendelkezésünkre – tulajdonképpen a fluoreszcencia-vizsgálatok elvégzése céljából.

A dolgozat első részében a polarizációfok definíciója és az oszcillátormodell alapján történő meghatározása után áttekintjük a rotációs depolarizáció elméleti irodalmát. Elemezzük a polarizációfok hőmérséklet- és viszkozitásfüggését előbb a gömbszerű molekulákra vonatkozó Perrin-Ljovsin-féle elmélet, majd a hosszú molekulákra vonatkozó, egymásnak ellentmondó Memming- és Kawski-féle elméletek tükrében. Az elméleti rész végén elemezzük a viszkózus oldatok poláros lumineszcenciája és a csillapodási idő közötti kapcsolatot, amely elméleti vonatkozásain túl azért lényeges, mert sok molekuláris jellemző kiszámítására ad lehetőséget.

A dolgozat további - a vizsgálatokat leíró és az eredményeket feldolgozó - részében bemutatjuk az abszorpciós és az emissziós spektrumokat, a hatásfok- és a polarizációfok-mérés eredményeit. Bemutatjuk az intézetünkben összeállított csillapodási idő-mérő berendezést és ismertetjük az alkalmazott kiértékelő eljárásokat. A csillapodási idők ismeretében újraértékeljük a polarizációfok-mérés eredményeit.

1. A polarizációfok definíciója

A lumineszkálás polárosságát először Weigert figyelte meg szerves festékoldatoknál, e század huszas éveiben /1/.

Az első részletes vizsgálat és magyarázat Vavilov és Ljovsin nevéhez fűződik. Ők kísérletileg megvizsgálták a jelenség alapvető vonásait, és elméletileg rávilágítottak a poláros emisszió keletkezésének legegyszerűbb eseteire. Arra a következtetésre jutottak, hogy a lumineszcencia polárosságát vagy az emittáló molekulák anizotropiája okozza – aminek következtében különböző irányokban intenzitásban különböző és poláros emisszió észlelhető –, vagy az másodlagos okok következménye. Ilyen másodlagos ok lehet például a közeg anizotropiája, amelynek eredményeként a benne keletkező nem poláros lumineszcencia-fény polározódik /2/.

Feofilov szerint a polarizált lumineszcencia szükséges feltétele az, hogy a lumineszkáló molekulák az abszorpció és az emisszió szempontjából anizotropok legyenek /3/. Ez a feltétel – még optikailag izotrop közeg és lumineszkáló anyag esetén is – elégséges akkor, ha a depolarizációra vezető tényezőket – pl. az oldat magas hőmérséklete és koncentrációja, a közeg kis viszkozitása – kiküszöböljük.

Az említett "belső" feltételeknek a szerves molekulák eleget tesznek; ezek vizsgálata révén állithatjuk, hogy akár természetes – azaz polarizálatlan –, akár polarizált fénnel történik is gerjesztésük, oldatuk emissziója a megfelelő "külső" körülmények biztosítása esetén többé-kevésbé poláros. Ez azt jelenti, hogy ha a fluoreszcencia-nyaláb utjába polarizációs készüléket /polarizációs szűrőt, Glan-Thomson prizrát stb./ helyezünk el, annak alkalmas forgatásával mint analizátorral, az áthaladó nyaláb intenzitásában különbséget mutathatunk ki.

Ljovsin megfogalmazásában, a fénypolarizáció fogalmának megfelelően, poláros lumineszkálásnak azt a világitást nevezzük, amelynél a fényvektor rezgéseinek amplitúdója nem azonos a két, egymásra és a tovaterjedés irányára merőleges irányban.

Hogy a polárosság mértékét megadhassuk – ahogyan a poláros fénysugaraknál ez már megszokott –, tüntessünk ki a tovaterjedés, illetve a megfigyelés irányára és egymásra is merőleges két irányt. Az egyik irány az legyen, amelyben az elektromos fényvektor rezgésének amplitúdója a legnagyobb, a másik pedig az, amelyben az elektromos térerősségvektor rezgéseinek amplitúdója a legkisebb. I_1 jelölje az előbbi, I_2 pedig az utóbbi rezgéshez tartozó fényintenzitást. Ha a lumineszkálás fényintenzitása I , akkor mindig igaz, hogy $I_1 + I_2 = I$. Így a teljes fényintenzitás, vagyis I polárosságának mértékét a következő

hányados jellemzi:

$$p^* = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (1.1)$$

Tehát a lumineszcencia polárosságának mértéke a Ljovsin adta definícióban /4/ a lumineszkálás fényintenzitását képviselő, egymásra merőlegesen poláros intenzitások maximális különbségének és a lumineszkálás intenzitásának a hányadosa.

Az így adott definíció az emisszió anizotropiáját jellemzi az adott pillanatban, az adott irányban, és nincs explicit összefüggésben a gerjesztő vektor rezgéseinek irányával. Nem írhatja le továbbá a molekulák gerjesztett állapot alatti elfordulásából bekövetkező változást sem.

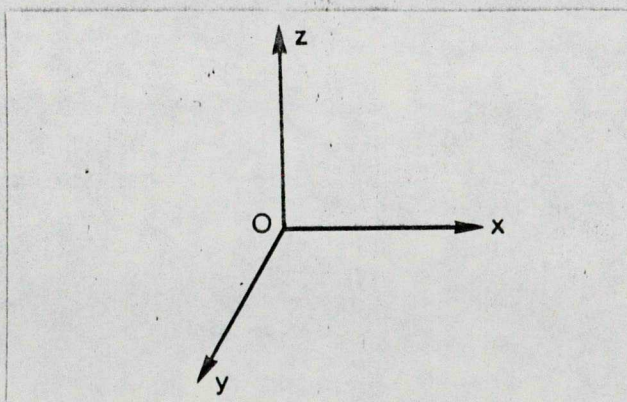
Bár a fenti definíció cirkulárisan és elliptikusan poláros fény esetén is alkalmazható, erre nem tartunk igényt. Királis molekulát nem tartalmazó, tehát optikailag inaktív oldatok által kibocsátott lumineszcencia-fény ugyanis a tapasztalat szerint nem mutat cirkuláris és elliptikus polározottságot, mindig természetes és lineárisan poláros fény keverékének tekinthető.

Ha I_t -vel jelöljük a természetes sugárnyaláb intenzitását, és I_p -vel a lineárisan poláros sugárnyaláb intenzitását, akkor a

$$p^0 = \frac{I_p}{I_p + I_t} \quad (1.2)$$

hányados a nyaláb polarizációs foka /5/, amely azt mutatja meg, hogy az emittált fluoreszcencia-fény hányad részben tartalmaz lineárisan poláros fényt. p^0 értéke adott gerjesztő és megfigyelő hullámhossznál, adott hőmérsékleten függ a mérés további körülményeitől is: a gerjesztés polároosságától, a gerjesztés és a megfigyelés irányától. Ezért még ez sem tekinthető az oldatok lumineszcencia-jellemzőjének.

Az oldat lumineszcencia-fényének adott gerjesztő λ és megfigyelő λ' hullámhossz melletti, adott hőmérséklethez T tartozó $p/\lambda, \lambda'$ polarizációs fokát a következőképpen definiáljuk /5/: Helyezkedjék el a T hőmérsékletű oldatnak a ΔV téglatest* alakú térfogatelemét kitöltő része egy $Oxyz$ koordináta-rendszerben úgy, hogy ΔV tartalmazza O -t, és ΔV élei legyenek rendre párhuzamosak a koordinátatengelyekkel. Sugározzuk be a ΔV -t λ hullámhosszu, monokromatikus, lineárisan poláros fénynyalábbal oly módon, hogy annak E elektromos térerősségvektora a z tengellyel párhuzamosan rezegjen.



1.1. ábra

* A gerjesztett oldat igen kicsiny térfogateleme, amely a látható fény hullámhossza köbénél jóval nagyobb.

Az y tengely irányában emittált szűk, λ' hullámhosszu lumineszcencia-fénynyalábot polarizátoron keresztül megfigyelve, jelöljük I_3 -mal, illetve I_1 -gyel a lumineszcencia-fénynek a z , illetve az x tengellyel párhuzamos rezgésirányu komponense intenzitását, és p -vel a $p/\lambda, \lambda'$ értékét - az egyszerűség kedvéért. Ekkor az oldat lumineszcencia-fényének polarizációs fokát a következő hányados jellemzi:

$$p = \frac{I_3 - I_1}{I_3 + I_1} . \quad (1.3)$$

Ha nem rögzítjük koordináta-rendszerhez a gerjesztő fény E elektromos vektorát és a megfigyelési irányt, akkor az (1.3)-ban szereplő I_3 és I_1 rendre a lumineszcencia-fénynek a gerjesztő fény E elektromos vektorával párhuzamos, illetve merőleges komponensét jelenti. Ez utóbbi miatt sok helyen találkozunk az $I_{||}$ és I_{\perp} jelölésekkel.

Jablonski a polarizációfok helyett az emissziós anizotrópia bevezetését javasolta /6/ a lumineszcencia sugárzás anizotropiájának jellemzésére. Indoka: a lumineszcencia polarizációjával kapcsolatos egyenletek egyszerűsödnek. Az emissziós anizotrópia:

$$r = \frac{I_3 - I_1}{I_3 + 2I_1} = \frac{I_3 - I_1}{I} . \quad (1.4)$$



I_3 és I_1 jelentése ugyanaz, mint az előbb; I az összfluoreszcencia intenzitását jelenti.

Az emissziós anizotropia és a lumineszcencia polarizációfokának kapcsolata, ha a polarizációfok az (1.3) szerint definiáltatik:

$$r = \frac{2p}{3 - p}, \text{ illetve } p = \frac{3r}{2 + r}. \quad (1.5)$$

A továbbiakban a fluoreszcencia polarizációjának jellemzésére mindig az (1.3) szerint definiált polarizációfokot használjuk, amely az anizotropiával az (1.5)-ben leírt kapcsolatban van.

2. A lumineszcencia polároosságának meghatározása

2.1. Az abszorpciós és az emissziós átmenetek jellegének meghatározása

Ahogy már említettük, Feofilov megfogalmazásában a polarizált lumineszcencia feltétele az, hogy a lumineszkáló molekulák az abszorpció és az emisszió szempontjából anizotropok legyenek. Ljovsin szerint ez a feltétel szerves molekulákra teljesül. A tapasztalat alapján ugyanis a szerves molekulák polároosságával kapcsolatban mindig feltételezhető, hogy a molekulák mind a gerjesztő fény abszorpciójánál, mind az emisszió folyamatában lineáris elektromos oszcillátorok.

A lineáris oszcillátor olyan anizotróp sugárzó, amelynél a sugárzás \vec{E} elektromos vektorának rezgésiránya merőleges az oszcillátortól a megfigyelés irányába mutató rádiuszvektorra. Az emisszió intenzitása az oszcillátor körül különböző irányokban különböző; maximális az oszcillátor tengelyére merőleges irányban, és minimális – nulla – az oszcillátor tengelyében.

Ha az elektrongerjesztési energia felvétele és leadása folyamatához lineáris oszcillátorokat rendelünk, a lumineszcencia polároossága röviden a következőképpen értelmezhető: Kis koncentrációju és nagy viszkozitású ol-

datokban az oldott anyag molekulái egymástól függetlennek, és a gerjesztés ideje alatt fixen orientálódnak tekinthetők. Így rögzítettnek tekinthetők a feltételezett lineáris oszcillátorok irányai is. Gerjesztetlen oldatokban ezek az oszcillátorok izotrop összességet képeznek. Az abszorpció folyamatában azonban elsősorban azok a molekulák gerjesztődnek, amelyek oszcillátorirányai a gerjesztő fény elektromos vektora irányával párhuzamosak. Ez az irány így kitüntetetté válik, vagyis a gerjesztett molekulákhoz tartozó oszcillátorok már anizotrop halmazt képeznek. Ha az oldat eléggé viszkózus, akkor a rövid gerjesztési időtartam alatt a molekularotáció, következésképpen az oszcillátorrotáció is gátolt, s ha egyéb okok hiányában az emisszió időpontjáig ez az anizotrop eloszlás fennáll, polarizált lumineszcenciát eredményez.

Az előbbi feltételezés – ti. hogy a molekulák a gerjesztő fény abszorpciójánál és emissziójánál lineáris oszcillátorok – nemcsak megengedhető, hanem mind elméletileg, mind kísérletileg bizonyítható is. Elektromos dipólsugárzás esetében egy kvantumrendszer úgy nyeli el és sugározza ki a fényt, mint az elektromos harmonikus oszcillátorok /harmonikus rezgőmozgást végző dipólusok/ rendszere [7]. Az oszcillátor-rendszert a hozzárendelhető dipólusmomentum mátrixa határozza meg:

$$\vec{D}(t) = \begin{pmatrix} \vec{D}_{11} & \vec{D}_{12}e^{i\omega_{12}t} & \dots & \vec{D}_{1n}e^{i\omega_{1n}t} & \dots \\ \vec{D}_{21}e^{i\omega_{21}t} & \vec{D}_{22} & \dots & \vec{D}_{2n}e^{i\omega_{2n}t} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \vec{D}_{n1}e^{i\omega_{n1}t} & \vec{D}_{n2}e^{i\omega_{n2}t} & \dots & \vec{D}_{nn} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix}$$

ahol $\omega_{mn} = 2\pi\nu_{mn}$, és $\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}$.

Az utóbbi egyenletben E_m , illetve E_n egy tetszőleges kvantumrendszer – pl. egy atom – két tetszőleges energiaszintjéhez tartozó energiákat jelöl. A két energiaszint közötti átmenethez tartozó frekvencia ν_{mn} . ν_{mn} összes értékei szintén egy mátrixba rendezhetők:

$$\nu = \begin{pmatrix} 0 & \nu_{12} & \dots & \nu_{1n} & \dots \\ \nu_{21} & 0 & \dots & \nu_{2n} & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ \nu_{n1} & \nu_{n2} & \dots & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix}$$

Ha $\nu_{mn} = 0$, a $\vec{D}(t)$ mátrix $\vec{D}_{nn}(t)$ diagonális elemei függetlenek az időtől. Fizikai jelentésük: az atom elektromos dipólnyomatékának átlaga az n -edik kvantumállapotban. A nem diagonális elemek az atom sugárzását határozzák meg, a sugárzásnak megfelelő tér frekvenciái éppen a Bohr-féle frekvenciák.

Ahhoz, hogy meghatározzuk egy kvantumrendszer fényemissziójának és abszorpciójának intenzitását, ki kell számítani a $\vec{D}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}$ elektromos dipólnyomatéku klaszikus oszcillátorok elnyelését és sugárzását. Meg kell említeni, a tapasztalat alapján lehetséges, hogy a \vec{D}_{mn} elektromos dipólnyomatékok közül némelyik zérus. Ebben az esetben az $m \rightarrow n$ átmenet fény hatására nem következik be, így a megfelelő ν_{mn} frekvencia nem abszorbeálódik és nem emittálódik. Annak ellenére sem, hogy az E_m és E_n energiaállapotok a rendszer lehetséges energiaállapotai közé tartoznak. Ebben az értelemben beszélünk tiltott átmenetről és kiválasztási szabályról. Az utóbbiak két atomi állapot közötti átmenet feltételeit adják meg. A kiválasztási szabályok attól függően is alakulnak, hogy milyen típusu sugárzónak tekintjük a molekulákat. Más kiválasztási szabályok adódnak elektromos dipólsugárzásra, és megint mások kvadrupólus vagy mágneses dipólus sugárzókra. Elektromos kvadrupól- és mágneses dipólsugárzás csak akkor lép fel – ez tapasztalt és kvantummechanikailag bizonyított tény –, ha a dipólsugárzást a kiválasztási szabályok tiltják. A két előbbi sugárzás intenzitása a dipólsugárzás intenzitásánál lényegesen kisebb. Ennek oka az, hogy az átmeneti valószínűségekre kisebb érték adódik. Következésképpen a gerjesztett állapotok élettartama ez esetben sokkal nagyobb, $10^{-2} - 10^{-3}$ s nagyságrendü, szemben a dipólsugár-

zás 10^{-8} s-os élettartamával. Így az abszorpció és az emissziós átmenetek jellegének megállapításakor a csillapodási idő nagysága is támpontul szolgálhat.

A molekuláris oszcillátorok egyéb vizsgálati módszereiről Ketskeméty és Szalay adnak áttekintést dolgozatukban /8/. Atomok esetében a Zeeman - effektus, kondenzált rendszereknél - mint említettük - az emisszió csillapodási ideje szolgál információval. Rekombinációs folyamatoknál, illetve perturbáció hatására létrejött "kényszerített kvadrupólsugárzásnál" azonban a kvadrupólsugárzás csillapodási ideje igen kicsiny; a csillapodási idő ismerete tehát nem dönti el megbízható módon, hogy dipól- vagy kvadrupól sugárzással állunk szemben. További hiányossága ezeknek a módszereknek, hogy segítségükkel csak az emittáló oszcillátorok jellegére lehet következtetni. Még kevésbé megbízható az abszorpció görbe alatti terület számításából levont következtetés: ez a terület az abszorpció dipólmomentumok esetén több nagyságrenddel nagyobb, mint kvadrupólmomentumoknál.

Selényi Pál szélesszögű interferenciás kísérleteiben szintén foglalkozott az oszcillátortípusokkal; a kísérlet csak az emittáló oszcillátorra enged következtetni.

Lényeges haladást jelentett a Vavilov-módszer meg-

jelenése. Vavilov bizonyos lineáris /abszorpcióra és emisszióra vonatkozó/ oszcillátorpár felvételével elméletileg kiszámította a polarizációs diagramok függvényeit. Ezek helyességéről, illetve helytelenségéről a kísérletileg felvett polarizációs diagramok segítségével győződött meg. Ha a mérési pontok jól illeszkednek az elméleti függvényhez, akkor a lineáris oszcillátorpár leírása helyes.

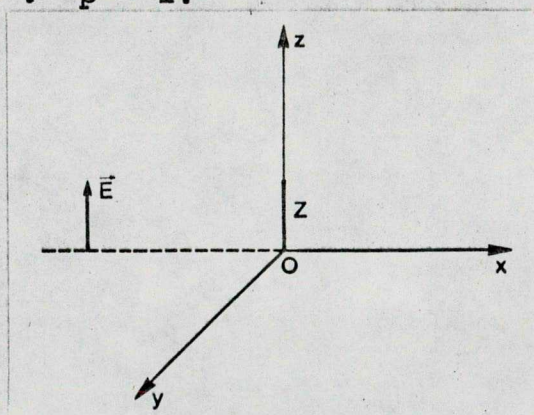
Vavilov számításai arra az esetre korlátozódtak, amikor a gerjesztő fényt elnyelő és a lumineszcenciafényt kibocsátó oszcillátorok egy-egy molekulán belül egymással párhuzamosak, illetve 90° -ot zárnak be. Másfelől ő csak elektromos dipól és kvadrupól oszcillátorokkal dolgozott.

Ezt a módszert fejlesztette tovább Ketskemény és Szalay általános érvényű – merőleges, illetve párhuzamos oszcillátorállást nem feltételező – formulák kidolgozásával. Az oszcillátorok köre náluk a mágneses dipólsugárzóval bővült. A polarizációfok mérésére összeállított érzékeny fotoelektromos berendezéssel végzett mérések eredményeit összehasonlították az említett új formulákkal. Ebből egyértelműen következett a vizsgált vegyületek – fluorescein, aesculin és rhodalin orange vizes-glicerines, valamint tryptaflavin alkoholos-glicerines oldata – abszorpciós és emissziós átmeneteinek dipóljellege.

2.2. A polarizációfok elméleti meghatározása az oszcillátor-modell alapján

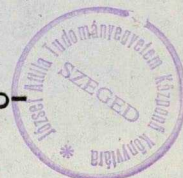
2.2.1. A lineáris oszcillátorok egymással párhuzamosak, a gerjesztés lineárisan poláros fényel történik

Tegyük fel, hogy az x tengely mentén lineárisan poláros gerjesztő fény terjed /2.1. ábra/. Elektromos térerősségvektora $|\vec{E}|$ legyen párhuzamos a z tengellyel. A lineáris oszcillátorok $|Z|$ legyenek egymással párhuzamosak, tengelyük feködjön a z tengely irányában. Ez az oszcillátorrendszer a gerjesztés után olyan emissziót ad, amely az xy síkban a legintenzívebb. Ha a megfigyelés az y tengely irányában történik, I_x értéke nulla, a polarizációfok az (1.3) kifejezés szerint : $p = 1$.



2.1. ábra

A lumineszcencia polarizációfoka elvileg legnagyobb értékének, azaz $p = 1$ -nek több feltétel szabhatárt. A depolarizációs tényezőkről később fogunk szólni, itt annyit jegyezzünk meg, hogy az oszcillátor-

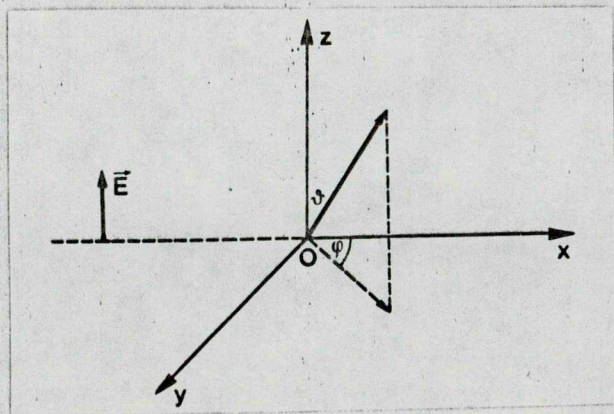


rok ilyen, párhuzamos elhelyezkedése csak elméletben lehetséges; fluoreszkáló molekulák oldatában a molekulák Brown-mozgása miatt ennek valószínűsége gyakorlatilag nulla.

2.2.2. Minden irányban egyenletesen eloszló, nyugalomban levő oszcillátorok gerjesztése lineárisan poláros fénnnyel

A rendszertelenül elhelyezkedő oszcillátorokat vigyük az xyz koordinátarendszer O kezdőpontjába. Ekkor végeik egyenlő sűrűséggel az O pont körüli gömbfelületen helyezkednek el. Az előbbihez hasonlóan haladjon a gerjesztő fény az x tengely mentén. Elektromos térerősségvektora, \vec{E} legyen párhuzamos a z tengellyel, a megfigyelés történjék y irányból.

Az oszcillátorrendszerből válasszunk ki egy oszcillátort, amely az xz sikkal φ , a z tengellyel θ szöget zár be a 2.2. ábrán látható módon.



2.2. ábra

Az oszcillátorban kialakuló rezgések amplitudója arányos $E \cos \theta$ -val, az arányossági tényezőt jelöljük a -val. A rezgésamplitudók vetületei az x , illetve a z tengelyre:

$$q_x = aE \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \quad (2.1.a)$$

$$q_z = aE \cos^2 \theta \quad (2.1.b)$$

Az y irányba kisugárzott fény intenzitásának komponenseit a rezgésamplitudók négyzeteinek az egész oszcillátorrendszerre történő integrálásával kapjuk:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int q_x^2 d\Omega = \int q_x^2 d\theta d\varphi \sin \theta = \int_0^{\pi/2} a^2 E^2 \cos^2 \theta \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \\ &= 2\pi \frac{1}{15} a^2 E^2 \quad (2.2.a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_3 &= \int q_z^2 d\Omega = \int q_z^2 d\theta d\varphi \sin \theta = \int_0^{\pi/2} a^2 E^2 \cos^4 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= 2\pi \frac{1}{5} a^2 E^2 \quad (2.2.b) \end{aligned}$$

A polarizációfok az (1.3) egyenlet szerint: $p = 0,5$.

Tehát a minden irányban egyenletesen elhelyezkedő lineáris oszcillátorok rendszere – ha azokban az abszorbeáló és az emittáló dipólusok egybeesnek – lineárisan poláros gerjesztés mellett részlegesen poláros emissziót ad. Merőleges megfigyeléskor a polároosság mértékére mint láttuk, $p = 0,5$ adódik. A későbbiekben látni fogjuk, hogy az xy síkban a polároosság értéke nem függ a megfigyelés szögétől.

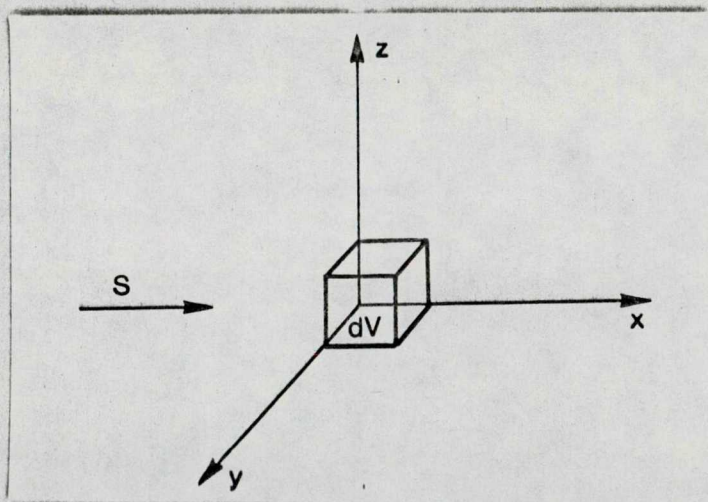
A kísérletek során megfigyelt polarizációfok azonban még ennél az értéknél is kisebbnek mutatkozott. Ez az eltérés abból származik, hogy az utóbbi számítás mozdulatlan oszcillátorok rendszerére vonatkozik. A 0,5 polarizációfok-értéket elvileg is csak végtelen viszkozitású közegben, az összes depolarizációs tényező kiküszöbölésével érhetnénk el. A valóságos oldatok véges nagy viszkozitása azonban lehetővé teszi a gerjesztett állapot élettartama alatt az oszcillátorok elmozdulását.

A fenti példákban a molekuláris sugárzók modelljeinél az abszorbeáló és az emittáló dipólusok azonosak voltak, ami megfelel a valóságnak, ha a vizsgált molekulában ugyanaz a csoport felel az abszorpcióért és az emisszióért. A molekula A abszorbeáló és E emittáló csoportja azonban bizonyos molekuláknál különböző. Ekkor a modellben az oszcillátorokról fel kell tételezni, hogy egymással valamekkora szöget zárnak be. Más esetben az emissziónál a gerjesztő fényt elnyelő oszcillátor sugároz, de a gerjesztett állapot élettartama alatt bizonyos szöggel elfordul. A polárosság mértékét és az abszorbeáló és emittáló dipólusok által bezárt szöget illetően a két eset ekvivalens.

2.2.3. A lumineszcencia polárossága szöget bezáró abszorbeáló és emittáló dipólusok esetében

A továbbiakban megadjuk a polarizációfok kifejezését egymással szöget bezáró /vagy a gerjesztett állapot élettartama alatt elforduló, eredetileg egybeeső/ abszorbeáló és emittáló dipólusok esetén, merőleges megfigyelést alkalmazva. Majd megvizsgáljuk, hogyan függ a fluoreszcencia-fény intenzitása és polarizált-sága a megfigyelés irányától, választ adunk arra, hogyan befolyásolja mindezt a gerjesztő fény polárossága.

Tekintsünk ehhez egy rendezetlen abszorbeáló és emittáló dipólusokat tartalmazó $dV = dx dy dz$ térfogatelemet, amelyben N számú, σ_0 abszorpciós hatáskeresztmetszetű részecske van. Érje ezt a térfogatelemet x irányból S erősségű sugárzás / S : J/m^2s /.



2.3.1.ábra

A dV elemen áthaladó fény gyengülése, amely az oszcillátorok abszorpciója miatt következik be:

$$d\phi_a = N S \sigma_0 dV, \quad / = N S dx dz \sigma_0 dy / . \quad (3.1)$$

Ha a részecskék fluoreszcenciahatásfoka Q , akkor e térfogatelemből az oszcillátorok által kisugárzott teljesítmény /a 4π térszögbe/:

$$d\phi_e = N Q S \sigma_0 dV. \quad (3.2)$$

Helyettesítsük a dV térfogatelem abszorbeáló és emittáló molekuláit olyan oszcillátorokkal, amelyeknek irány szerinti eloszlása egyenletes. A korábbiakhoz hasonlóan helyezzük ezeket az xyz koordinátarendszer kezdőpontjába. A rendezetlenség feltétele miatt az oszcillátorok tengelyei az origó körül felvett egységnyi sugaru gömbfelületet úgy döfik át, hogy a dőfésponatok sűrűsége a gömbfelületen egyenletes. Annak a valószínűsége, hogy egy oszcillátortengely valamely ϑ, φ szögekkel meghatározott $d\Omega$ térszögben fekszik: $d\Omega/2\pi$, az N számú oszcillátor közül így $N d\Omega/2\pi$ számú oszcillátor döfi át a gömböt az adott $d\Omega$ térszögben. Ha a térfogatelemet olyan S sugárerősségű fény éri, amelynek \vec{E} vektora z -vel párhuzamos, akkor a $d\Omega$ térszögbe eső oszcillátorok által elnyelt energia 1 s alatt:

$$K \cos^2 \vartheta N \frac{d\Omega}{2\pi} S \sigma_0 dV. \quad (3.3)$$

K arányossági tényező, (3.1)- és (3.4)-ből értéke, $K=3$.

Az összes oszcillátor által abszorbeált energia 1 s alatt pedig:

$$\frac{1}{2\pi} S \sigma_0 N dV \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{3} S \sigma_0 N dV. \quad (3.4)$$

Annak a valószínűsége, hogy az abszorpció a $d\Omega$ térszögbe mutató oszcillátorok révén következik be, a fenti két mennyiség hányadosa:

$$w_a(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{3}{2\pi} \cos^2 \theta d\Omega, \quad (3.5)$$

és annak a valószínűsége, hogy ezt az energiát fluoreszcencia-fény formájában ugyanezen $d\Omega$ térszögbe mutató oszcillátorok kisugározzák:

$$w_e(\theta, \varphi) d\Omega = Q \frac{3}{2\pi} \cos^2 \theta d\Omega = Q w_a(\theta, \varphi). \quad (3.6)$$

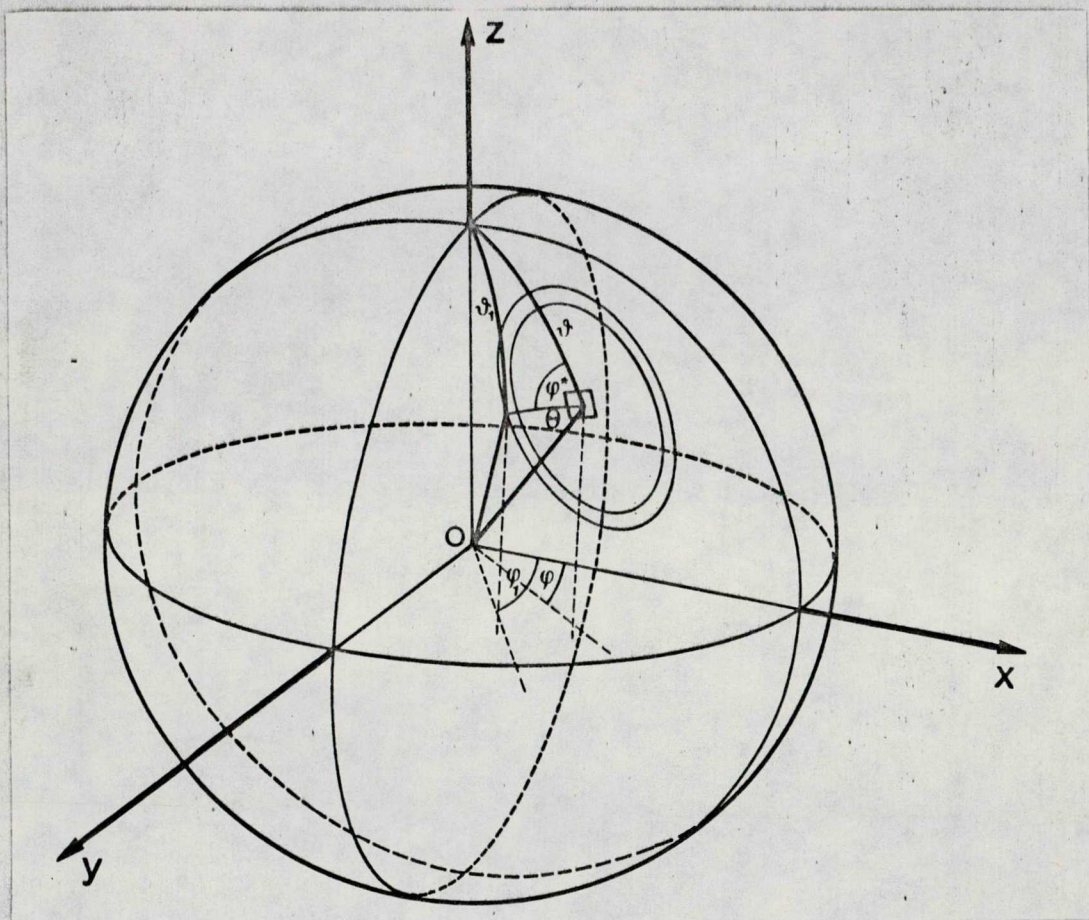
Ha azonban az abszorpciós és emissziós oszcillátorok egymással θ szöget zárnak be – lásd a 2.3.2. ábrát –, akkor a θ, φ irányhoz tartozó $d\Omega$ térszögbe mutató oszcillátorok abszorpcióját a θ_1, φ_1 szögek által adott irány körüli $d\Omega'$ térszögbe mutató oszcillátorok emissziója követi. Az emisszió szempontjából ezek helyettesíthetők három, az x, y és z tengelyekkel párhuzamos olyan q_x, q_y és q_z rezgési amplitudójú oszcillátorokkal, amelyekre fennállnak a következő összefüggések:

$$q_x^2 = K' S \cos^2 \theta \sin^2 \theta_1 \cos^2 \varphi_1, \quad (3.7.a)$$

$$q_y^2 = K' S \cos^2 \theta \sin^2 \theta_1 \sin^2 \varphi_1, \quad (3.7.b)$$

$$q_z^2 = K' S \cos^2 \theta \cos^2 \theta_1, \quad (3.7.c)$$

ahol K' arányossági tényező.



2.3.2. ábra

Az egész rendezetlen oszcillátorhalmazt pedig az emitált fény szempontjából olyan három, a tengelyek irányában fekvő oszcillátorral helyettesíthetjük, amelyek rezgésamplitudóira az alábbi összefüggések állnak fenn:

$$\overline{q_x^2} = K' S \int q_x^2 d\Omega' , \quad (3.8.a)$$

$$\overline{q_y^2} = K'S \int q_y^2 d\Omega' , \quad (3.8.b)$$

$$\overline{q_z^2} = K'S \int q_z^2 d\Omega' . \quad (3.8.c)$$

A megfelelő szögekre fennálló koszinusztétel - $\cos\theta_1 = \cos\theta_2 \cos\theta + \sin\theta_2 \sin\theta \cos\phi^*$ - /lásd a 2.3.2. ábrát/ felhasználásával, integrálás után:

$$\overline{q_x^2} = K'S(2 - \cos^2\theta) , \quad (3.9.a)$$

$$\overline{q_y^2} = K'S(2 - \cos^2\theta) , \quad (3.9.b)$$

$$\overline{q_z^2} = K'S(2\cos^2\theta + 1) . \quad (3.9.c)$$

A $\overline{q_x^2}$, $\overline{q_y^2}$ és $\overline{q_z^2}$ rezgésamplitudójú oszcillátoroktól származó, az egyes oszcillátorok tengelyére merőleges irányban mérhető intenzitások /pontosabban az ezen irányok körül felvett kicsiny nyílásszögű $d\Omega$ térszögben mérhető teljesítmények/ arányosak a rezgésamplitudókkal. Ezeket a teljesítményeket jelölje I_1 , I_2 és I_3 - egységnyi térszögre.

$$I_1 d\Omega = C \overline{q_x^2} d\Omega , \quad (3.10.a)$$

$$I_2 d\Omega = C \overline{q_y^2} d\Omega , \quad (3.10.b)$$

$$I_3 d\Omega = C \overline{q_z^2} d\Omega . \quad (3.10.c)$$

Mivel a lineáris oszcillátor tengelye irányában nem sugároz, egy adott koordinátatengely irányában mindig két oszcillátor hatása összegződik. Így az egységnyi térszögre vonatkoztatott sugárzási teljesítmények az x , y és

z tengely irányában rendre:

$$i_x = (I_2 + I_3) = KS(3 + \cos^2\theta) , \quad (3.11.a)$$

$$i_y = (I_1 + I_3) = KS(3 + \cos^2\theta) , \quad (3.11.b)$$

$$i_z = (I_1 + I_2) = KS(4 - 2\cos^2\theta) , \quad (3.11.c)$$

ahol $K = CK'$ arányossági tényező.

A fluoreszcencia-fény polarizációfoka az xy síkban, y irányból mérve:

$$p = \frac{I_3 - I_1}{I_3 + I_1} = \frac{3\cos^2\theta - 1}{3 + \cos^2\theta} , \quad (3.12)$$

illetve a Jablonski által bevezetett emissziós anizotropia:

$$r = \frac{1}{5}(3\cos^2\theta - 1) . \quad (3.13)$$

Ha a molekulák a gerjesztett állapot időtartama alatt nem tudnak elmozdulni - legyen ekkor $\theta = \theta_0$ -, a (3.12) összefüggésből a p_0 határpolarizáció, a (3.13)-ból az r_0 határanizotropia számolható. A θ szög elvileg 90° és 0° között változhat, p_0 és r_0 értékei a következő tartományban mozoghatnak:

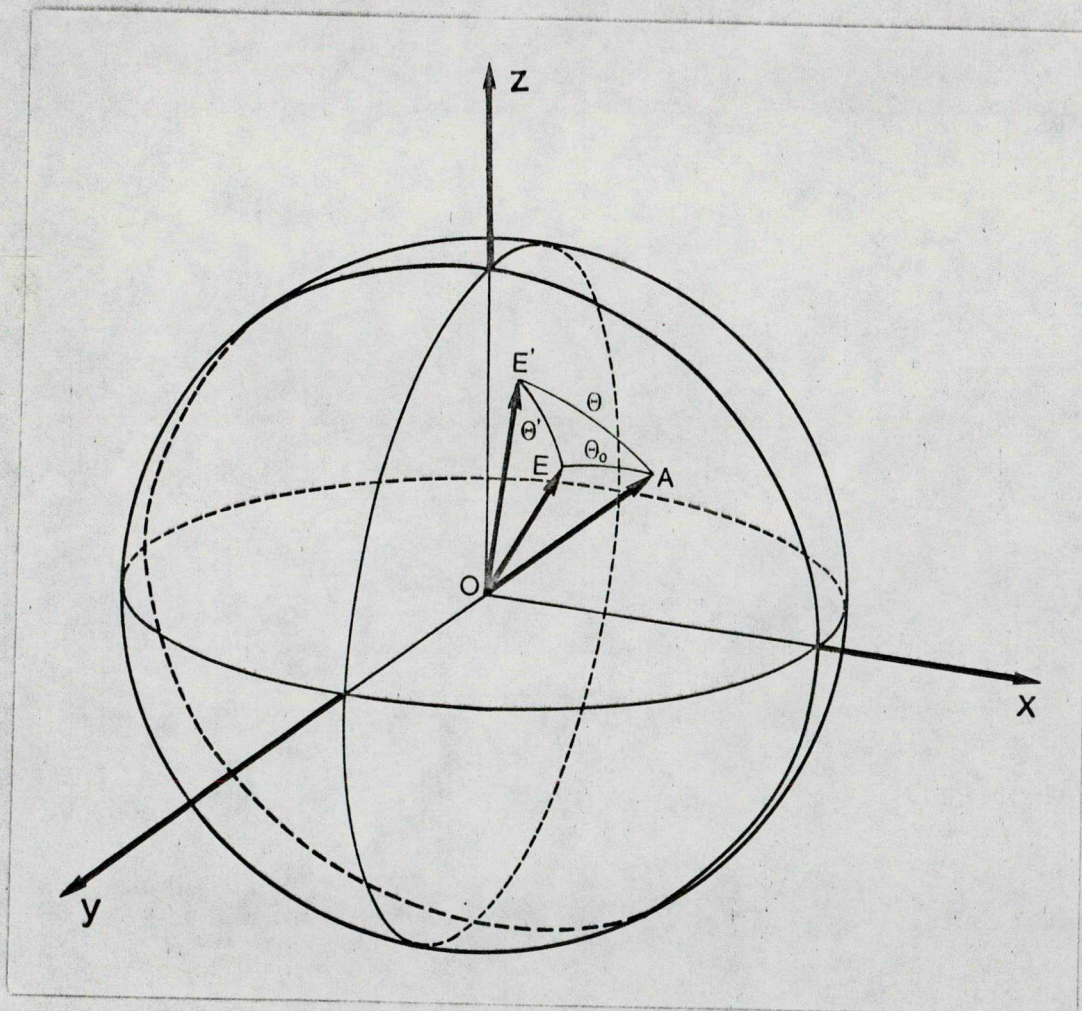
$$- 0,33 \leq p_0 \leq 0,5 ,$$

$$- 0,2 \leq r_0 \leq 0,4 .$$

Ha az abszorpció és az emisszió közötti időben az emittáló dipólus θ' szöggel elfordul, akkor – amint a 2.3.3. ábrán látható – a dipólusok θ szöget zárnak be. A θ szögre a gömbháromszög koszinusztétele alapján fennáll a következő összefüggés:

$$\cos\theta = \cos\theta_0 \cos\theta' + \sin\theta_0 \sin\theta' \cos\varphi' , \quad (3.14)$$

ahol φ' az abszorbeáló és az emittáló dipólusok által meghatározott síkok közötti szög.



2.3.3. ábra

θ átlagértékére a (3.14) egyenletet négyzetre emelve következtethetünk.

$$\overline{\cos^2\theta} = \cos^2\theta_0 \overline{\cos^2\theta'} + \sin^2\theta_0 \overline{\sin^2\theta' \cos^2\varphi'} + 2\cos\theta_0 \cos\theta' \sin\theta_0 \sin\theta' \overline{\cos\varphi'}$$

φ' 0° -tól 360° -ig változik, így:

$$\overline{\cos\varphi'} = 0 \quad \text{és} \quad \overline{\cos^2\varphi'} = \frac{1}{2} ,$$

a fenti egyenlet ezzel:

$$\overline{\cos^2\theta} = \cos^2\theta_0 \overline{\cos^2\theta'} + \frac{1}{2} \sin^2\theta_0 \overline{\sin^2\theta'} .$$

Ezt átrendezve, majd azonosan átalakítva:

$$\frac{1}{5}(\overline{3\cos^2\theta} - 1) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{5}(3\cos^2\theta_0 - 1)(\overline{3\cos^2\theta'} - 1) . \quad (3.15)$$

Ebből jól látható, hogy az emissziós anizotropia /illetve a polarizációfok/ ugyanazt az értéket veszi fel, ha az eredetileg párhuzamos abszorpciós és emissziós oszcillátorok $\theta_0 = 0^\circ$ [a gerjesztés időtartama alatt θ' szöggel elfordulnak, vagy ha a mozdulatlan oszcillátorok eredetileg $\theta_0 = \theta'$ szöget zártak be.

Tovább alakítva a (3.15) egyenletet - (3.13) felhasználásával:

$$r = \frac{1}{2} r_0 (3\cos^2\theta' - 1) . \quad (3.16)$$

Ezt elemezve megállapíthatjuk, hogy az emissziós anizotropia a nulla értéket akkor veszi fel, ha az emissziós oszcillátorok átlagos elfordulása, $\theta' = \arccos \sqrt{1/3} \approx 55^\circ$.

Ez a gerjesztés után végtelen nagy időtartam alatt biztosan megvalósul, de gyakorlatilag akkor is, ha a molekulák fluoreszcencia élettartama a rotációs relaxációs

idejükhöz képest nagy. Ekkor a gerjesztést követően még az emisszió előtt el tudnak fordulni. Ezzel a gerjesztő fényvel kapcsolatos minden "emlékük" elveszik, a θ' szögekben teljes rendezetlenség valósul meg; a rendszer teljesen relaxálódik. Következésképpen a dV térfogateleből kisugárzott fluoreszcencia-fény polarizálatlan, erőssége bármely irányból mérve azonos.

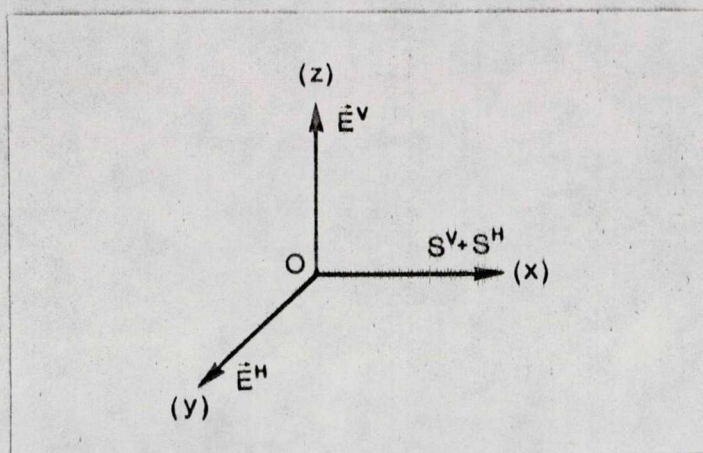
Ha azonban a Brown-mozgás okozta randomizáció csak részben valósul meg, azaz $\overline{\cos^2\theta'} < \frac{1}{3}$, r értéke nullától különböző lesz. Ennek akkor nagy a valószínűsége, ha a fluoreszkáló minta molekulái viszonylag nagyok, és csillapodási idejük a rotációs relaxációs idejükhöz képest rövid. A fluoreszcencia-fény polarizáltsága ez esetben függ a megfigyelés irányától is.

Összefoglalva megállapíthatjuk, szöget $|\theta|$ bezáró abszorbeáló és emittáló dipólusok esetén a fluoreszcencia-fény polarizációfokára /illetve emissziós anizotropiájára/ kapott kifejezések – lineárisan poláros gerjesztést és merőleges megfigyelést feltételezve a θ szög függvényei. Ezért a kísérletileg meghatározott polarizációfok és határpolarizációfok adatokból az oszcillátorok által bezárt szögre lehet következtetni.

A lumineszcencia polárosságának meghatározásakor eljutottunk az oszcillátorok egybeeső, és a gerjesztő fény \vec{E} elektromos vektorával párhuzamos – "legegyszerűbb" – elhelyezkedésétől a minden irányban egyenletesen eloszló, egymással szöget bezáró /vagy a gerjesztett állapot élettartama alatt elforduló/ oszcillátorok tárgyalásáig. A gerjesztő fényről mindig feltételeztük, hogy lineárisan poláros; a megfigyelés mindvégig a gerjesztő \vec{E} vektorra merőlegesen történt.

E speciális eseteken tulmenően adjunk választ arra is, milyen összefüggés írja le a lumineszcenciafény intenzitását és polárosságát, ha a gerjesztő fény nem, vagy más irányban poláros, továbbá hogyan befolyásolja mindezt a megfigyelés iránya.

A gerjesztő fényről tegyük fel, hogy parciálisan poláros, és két, síkban poláros S^V és S^H erősségű, inkohere ns sugár szuperpozíciójának tekinthető, amelyeknek elektromos vektora rendre \vec{E}^V és \vec{E}^H . Előbbiben a rezgések iránya a z tengellyel, utóbbiban az y tengellyel párhuzamos. Ilyen parciálisan poláros fényel történő gerjesztés esetén az \vec{E}^V elektromos vektor mellett az \vec{E}^H elektromos vektor – amelyhez S^H erősség rendelhető – is létrehoz lumineszkálást. Ezért a (3.11.a,b,c) egyenletek \vec{E}^H , illetve S^H "hatásával" módosulnak. Lásd a 2.3.4. ábrát.



2.3.4. ábra

A megfelelő rezgési amplitudók kiszámítása és annak térszögre történő integrálása nélkül, egy egyszerű megfontolás alapján adjuk meg az intenzitásokat.

Feltételeztük, hogy mind az \vec{E}^V , mind az \vec{E}^H iránya merőleges az x tengelyre, következésképpen az x irányból mérhető intenzitás, helyesebben – mint korábban már leirtuk – az egységnyi térszögre vonatkoztatott sugárzási teljesítmény:

$$i_x = KS^V(3 + \cos^2\theta) + KS^H(3 + \cos^2\theta). \quad (3.17.a)$$

Az y irányban mérhető intenzitásnak az S^H által okozott része – mivel y és \vec{E}^H iránya párhuzamos – hasonló arányu, mint a csak S^V okozta, z irányban mérhető intenzitás. A különbséget S^V és S^H különbözősége okozza, így:

$$i_y = KS^V(3 + \cos^2\theta) + KS^H(4 - 2\cos^2\theta). \quad (3.17.b)$$

A z irányban mérhető intenzitás az előbbiekhöz hasonló megfontolással:

$$i_z = KS^V(4 - 2\cos^2\theta) + KS^H(3 + \cos^2\theta). \quad (3.17.c)$$

Azok a részintenzitások pedig, amelyeket az egy-egy koordinátatengellyel párhuzamos irányu oszcillátor sugároz, rendre a következők:

$$I_1 = KS^V(2 - \cos^2\theta) + KS^H(2 - \cos^2\theta), \quad (3.18.a)$$

$$I_2 = KS^V(2 - \cos^2\theta) + KS^H(2\cos^2\theta + 1), \quad (3.18.b)$$

$$I_3 = KS^V(2\cos^2\theta + 1) + KS^H(2 - \cos^2\theta). \quad (3.18.c)$$

Vezessük be a dV térfogatelemből kibocsátott, az x , y és z tengelyek irányában mérhető összintenzitások térbeli átlagát, i_0 -t.

$$\begin{aligned} i_0 &= \frac{1}{3}(i_x + i_y + i_z) = \frac{1}{3}K(10S^V + 10S^H) = \\ &= \frac{10}{3}K(S^V + S^H) \end{aligned} \quad (3.19)$$

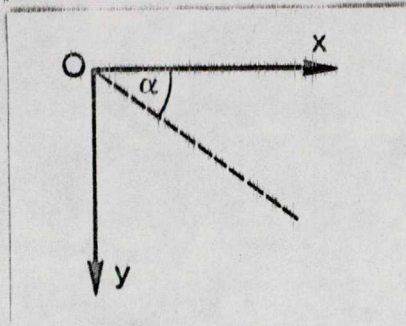
Megmutatható, hogy az i_0 átlagos intenzitás és az oszcillátorok által kisugárzott összes teljesítmény $/p_0/$ közötti kapcsolat:

$$i_0 = \frac{p_0}{4\pi}.$$

/Ebből következik, hogy i_0 meghatározásának a határfok mérésénél jelentős szerepe lehet./

Adjuk meg ezek után az xy síkban, tetszőleges α szög alatt megfigyelhető fluoreszcencia-fény intenzitásának és polarizációfokának α -függését három speci-

ális esetben. α -t az ábrán látható módon, az x tengelytől mérjük.



a/ A gerjesztő fény az xz síkban lineárisan polaros [vertikális gerjesztés/

Az α irányban megfigyelhető intenzitás az x és y irányban mérhető intenzitások megfelelő vetületével arányos. Figyelembe véve, hogy $S^H = 0$,

$$i^V = i_x^V \cos^2 \alpha + i_y^V \sin^2 \alpha = KS^V (3 + \cos^2 \theta) = i_0^V \frac{3}{10} (3 + \cos^2 \theta),$$

ahol $i_0^V = \frac{10}{3} KS^V$.

A polarizációfok:

$$P^V = \frac{I_3^V - (I_2^V \cos^2 \alpha + I_1^V \sin^2 \alpha)}{I_3^V + (I_2^V \cos^2 \alpha + I_1^V \sin^2 \alpha)} = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\cos^2 \theta + 3}.$$

Ez az érték megegyezik az előző fejezetben levezetett (3.12) összefüggéssel, amelyben merőleges megfigyelést alkalmaztunk.

Megállapítható, hogy vertikális gerjesztésnél a tetszőleges α szögben megfigyelt lumineszcencia-fény intenzitása és polarizációs foka nem függ α -tól. /Ez utóbbira korábban már utaltunk./

b/ A gerjesztő fény az xy síkban lineárisan poláros /horizontális gerjesztés/

Az α irányban megfigyelt lumineszcencia-fény intenzitása, $S^V = 0$ figyelembevételével:

$$i^H = i_X^H \cos^2 \alpha + i_Y^H \sin^2 \alpha = i_0 \frac{3}{10} (3 \cos^2 \theta - 1) \cos^2 \alpha + 4 - 2 \cos^2 \theta ,$$

$$\text{ahol } i_0^H = \frac{10}{3} K S^H .$$

A polarizációfok:

$$p^H = \frac{I_3^H - (I_2^H \cos^2 \alpha + I_1^H \sin^2 \alpha)}{I_3^H + (I_2^H \cos^2 \alpha + I_1^H \sin^2 \alpha)} = - \frac{\cos^2 \alpha (3 \cos^2 \theta - 1)}{4 - 2 \cos^2 \theta + \cos^2 \alpha (3 \cos^2 \theta - 1)} .$$

Elyen gerjesztési feltételek mellett mind az i , mind a p kifejezése függ a megfigyelési iránytól / α -tól/.

c/ A gerjesztő fény természetes fény /nem polarizált gerjesztés/

Az xy síkban, α irányból megfigyelt lumineszcencia-fény intenzitása ekkor - felhasználva, hogy $S^V = S^H = \frac{S}{2}$:

$$i = i_X \cos^2 \alpha + i_Y \sin^2 \alpha = i_0 \left(1 + r \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{4} \right) ,$$

$$\text{ahol } i_0 = \frac{10}{3} K S .$$

i_0 az az intenzitás, amelyet a zéró emissziós anizotropiájú minta bocsát ki. Ekkora az intenzitás abban az esetben is, ha megfigyelési irányul az $\alpha = \arccos 1/\sqrt{3}$.

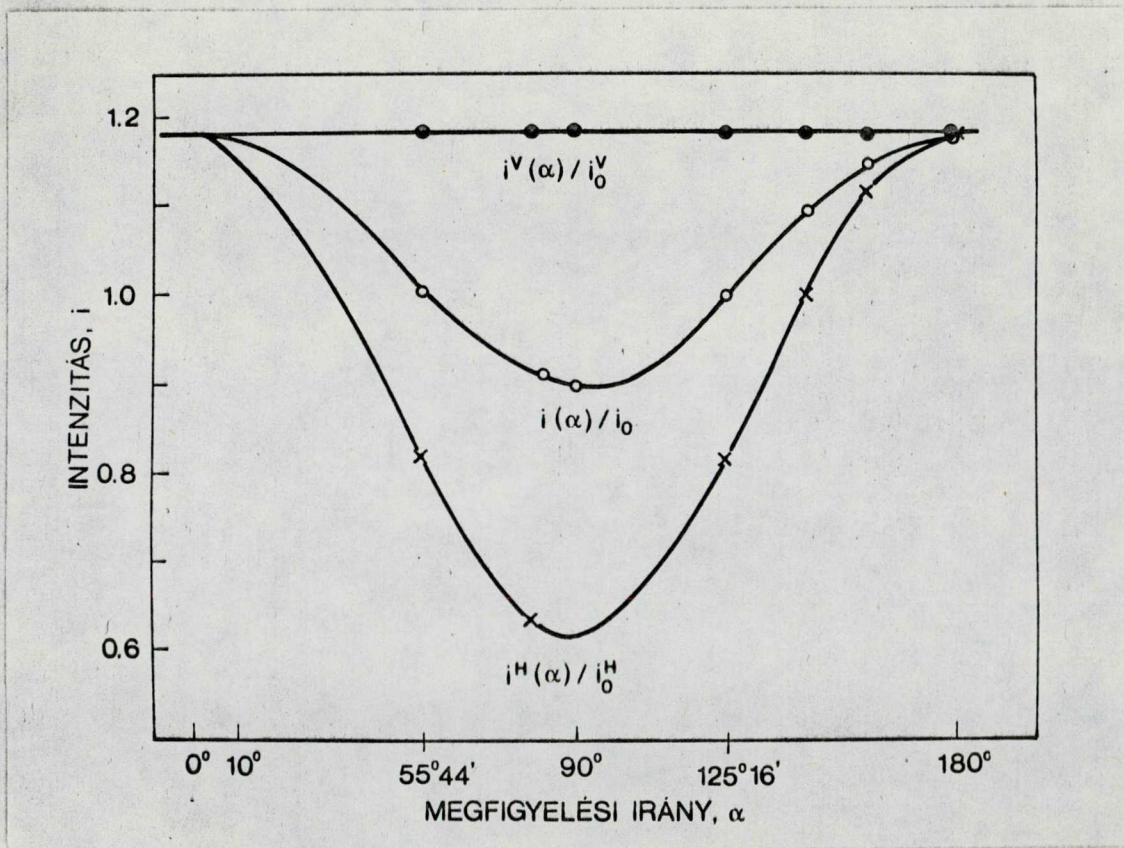
értéket választjuk; ekkor $\alpha = 54,75^\circ$, vagy $\alpha = 125,25^\circ$.

A polarizációfok:

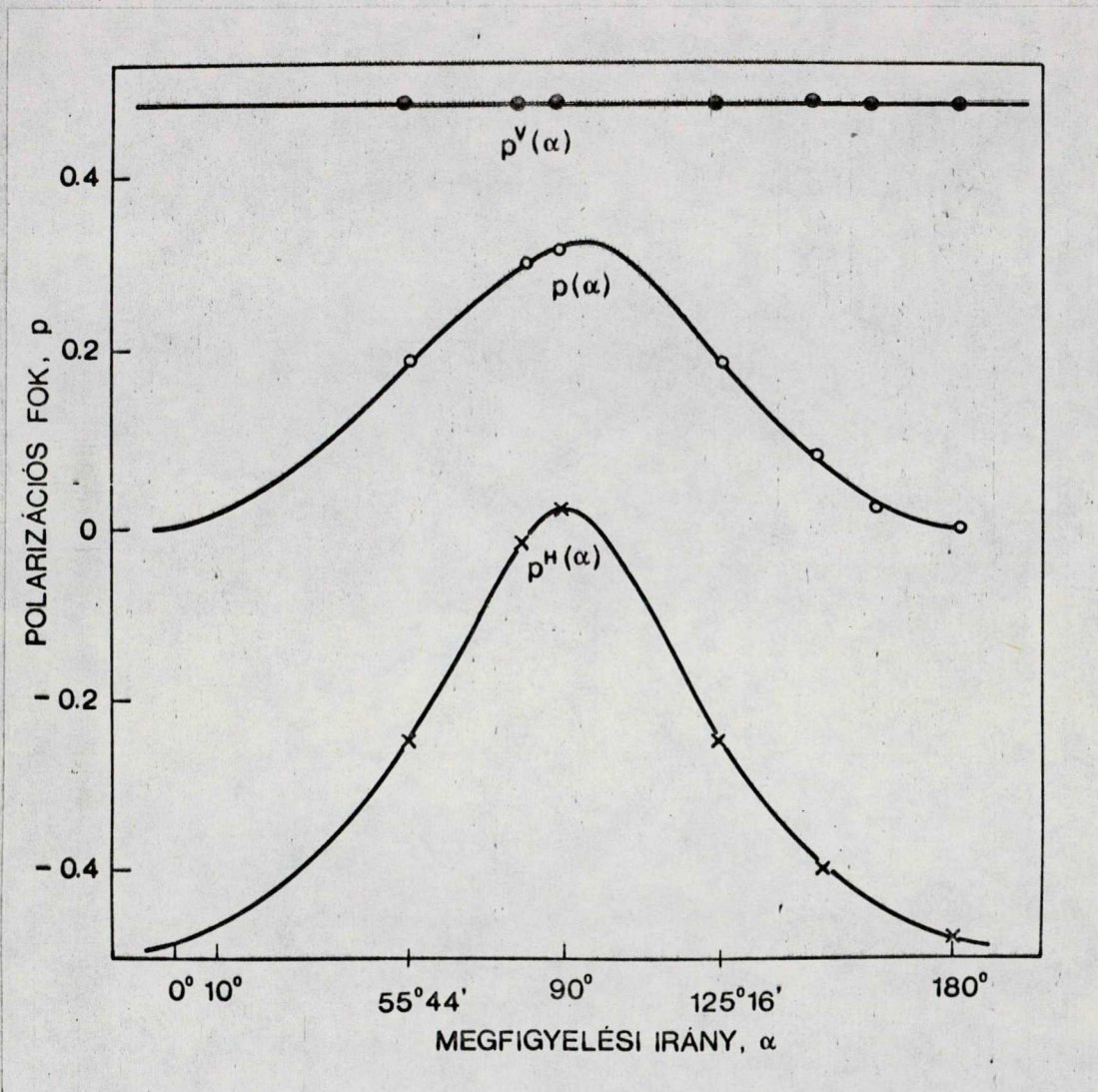
$$p = \frac{I_3 - (I_1 \sin^2 \alpha + I_2 \cos^2 \alpha)}{I_3 + (I_1 \sin^2 \alpha + I_2 \cos^2 \alpha)} = \frac{\sin^2 \alpha (3 \cos^2 \theta - 1)}{7 - \cos^2 \theta + \cos^2 \alpha (3 \cos^2 \theta - 1)}$$

Ha α az említett értékek valamelyikével egyenlő, akkor az utóbbi kifejezés a $p = \frac{1}{2}r$ alakra egyszerűsödik.

Ábrázoljuk most egy-egy koordináta-rendszerben az intenzitás és a polarizációfok megfigyelési iránytól való függését, $r = 0,383$ érték mellett /9/. A kihuzott vonal elméleti görbét jelöl, a pontok mért értékeket ábrázolnak.



2.3.5. ábra



2.3.6. ábra

Az ábrákon jól látható, hogy a nempoláros és a horizontális gerjesztés függvényeihez húzott érintő iránytangense az $\alpha = \arccos \sqrt{1/3}$ értékeknél viszonylag nagy. Ez egyben azt is jelenti, hogy a mérések során ez a megfigyelési irány, vagy ennek környezete legérzékenyebb a mérési hibákra. /Például, ha α mérésében

1° -ot tévedünk, az az intenzitásban 0,5%, a polarizációfok értékében 1,8% hibát okoz./ i_0 és i_0^H pontos meghatározása emiatt nagy körültekintést igényel. Az így okozott hiba elkerülhető, ha vertikális irányu \vec{E} vektorral gerjesztett lumineszcenciát figyelünk meg. i^V és p^V ekkor független α -tól. Ha a megfigyelés merőleges irányból történik, elkerülhető a felületeken való törés miatti polarizációfokváltozás is. Az eredmény pontosabbá tételének e két lehetőségét felhasználtuk méréseinkben.



3. A fluoreszcencia depolarizációja

Az elméletileg meghatározható polarizációfok-értéket a depolarizációs tényezők fellépése miatt a mérések során sohasem kapjuk vissza.

A polarizációfok értéke látszólag függ az oldat hatásfokától /nagyobb hatásfokkal rendelkező oldatok polarizációfoka nagyobb/, és függ az oldat viszkozitásától /nagyobb viszkozitáshoz nagyobb polarizációfok tartozik/. Az előbbi kapcsolat tulajdonképpen a polarizációfok és a csillapodási idő összefüggését takarja. A polarizációfok ugyanis elsődlegesen nem az oldat hatásfokától, hanem csillapodási idejétől függ. Mind a csillapodási időtől, mind a viszkozitástól való függés közös oka, a fluoreszkáló molekulák – rotációs depolarizációt okozó – forgó mozgására vezethető vissza. A rotációs depolarizáció mellett fellép még a koncentrációs depolarizáció, a hőmérsékleti depolarizáció és a "hullámhossz"-depolarizáció /a gerjesztő fény hullámhossza és a megfigyelésre jutó fluoreszcencia-fény hullámhossza változásának hatása a polarizációfok értékére/ is.

Ezen depolarizációs tényezők mellett feltétlenül szólni kell más mechanizmusu jelenségekről, amelyek meghamisítják a polarizációfok-mérés eredményeit. Ezek: a reabszorpció és a szekunder fluoreszcencia jelensége.

Az előbbi abban áll, hogy az egyes térfogatelemekből kibocsátott fluoreszcencia-fény az oldatból való kilépés előtt az oldatban elnyelődik. Az újra elnyelt fény hatására a molekulák egy része gerjesztett állapotba kerül, majd lumineszcencia-fényt bocsát ki. Így jön létre a szekunder, majd a terciér stb. lumineszcencia, amely nem lévén polarizált, az összfluoreszcencia-fény polarizációfokát csökkenti.

A reabszorpcióra és a szekunder fluoreszcenciára korrigált polarizációfokot valódi polarizációfoknak nevezük. Meghatározására itt nem térünk ki részletesen – ez nem célja a dolgozatnak –, mindössze a következőket említjük meg.

A szekunder fluoreszcencia korrigálására egzakt eljárást első ízben Budó és munkatársai dolgoztak ki /10/, melynek használata általános esetben – éppen korrektsége miatt – meglehetősen nehézkes. Az idézett munka alapján azonban megadhatók olyan kísérleti feltételek, amelyek mellett igen egyszerű a valódi p és a mért polarizációfok p' közötti kapcsolat. Budó és Ketskemény /11/ a következő formulát adták meg:

$$p = \frac{p'}{1 - \kappa(1 - 0,6p')} , \quad (3.1)$$

ahol κ a szekunder és a primer fluoreszcencia-fény intenzitásának aránya, meglehetősen bonyolult függvény, értéke több tényezőtől függ. Így a gerjesztés és a meg-

figyelés geometriai viszonyaitól, a relativ hatásfokfüggvénytől, az abszorpciós és az emissziós szinképtől, a lumineszkáló oldat koncentrációjától, a vizsgált preparátum geometriai méreteitől.

Szalay és Gáti olyan egyszerűsített közelítő korrekciós formulát adtak meg, amelyben a körülményesen meghatározható κ függvény nem szerepel /12/. Ha p_1' , p_2' , p_3' jelöli az l_1 , l_2 , l_3 rétegvastagságu követekben mért polarizációfokot, akkor a valódi polarizációfok értéke:

$$p = \frac{p_1' l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + p_2' l_3 l_1 \log \frac{l_1}{l_3} + p_3' l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}}{l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + l_3 l_1 \log \frac{l_1}{l_3} + l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}}$$

Ez a formula csak akkor alkalmazható, ha $\epsilon(\lambda) \cdot l \cdot c < 1$, ahol $\epsilon(\lambda)$ a moláris dekadikus extinkciós koefficiens, l a rétegvastagság cm-ekben kifejezve, c az oldat mol/l-ben mért koncentrációja.

A valódi polarizációfok - általában a lumineszcencia-jellemzők - "valódi" jelzője arra utal, hogy ezek nem függenek a vizsgált oldatmennyiség geometriai adataitól.

Minden korrekció elkerülhető, ha a reabszorpciót megakadályozzuk, vagy elhanyagolhatóvá tesszük. Természetesen a fluoreszcenciának mérhető intenzitásnak kell lennie, így a mérőedény térfogatát /keresztmet-

szetét/ nem csökkenthetjük minden határon túl. Ha azonban az abszorpciós és a fluoreszcencia-spektrumok nem, vagy alig fedik egymást, és merőleges megfigyelést alkalmazunk, a reabszorpció, s ennek következtében a szekunder lumineszcencia hatása elhanyagolhatóvá válik.

Számszerű feltétel is adható. κ értéke az abszorpciós és az emissziós spektrum, a hatásfok, valamint a mérési körülmények ismeretében megbecsülhető, így kiszámítható a mérés megkezdése előtt az a koncentráció és rétegvastagság érték, amelynél elkerülhető a mért értékek korrekciója.

3.1. A rotációs depolarizáció

A valódi polarizációfok értékét azon molekulák mozgása határozza meg, amelyek a gerjesztett állapot élettartama alatt a jelenségben szerepet játszanak. Meg kell különböztetnünk a molekulán belüli mozgásokat a molekulának magában a közegben végbemenő mozgásától. A molekulán belüli mozgások alatt a nem feltétlenül egybeeső abszorpciós és emissziós oszcillátoroknak a molekulákhoz rögzített koordinátarendszerbeni mozgását, elfordulását értjük. Ezeket elsősorban a molekula szerkezete és a molekulán belüli erők határozzák meg. S mivel ezeknek a tényezőknek a hatása nemcsak a mozgó, de a térben mozdulatlan molekulák esetén, pl. vég-

telen nagy viszkozitású oldószerben is megmarad, ezért meghatározzák a világítás maximális polárosságának értékét is. Ezért annak tanulmányozása felvilágosítást nyújt az abszorbeáló és az emittáló dipólusoknak a molekulán belüli elhelyezkedéséről, intramolekuláris mozgásokról és intramolekuláris erőkre vonatkozóan.

A molekulán belüli mozgáson kívül a molekulák természetesen a többi molekulával együtt részben az egymással, részben az oldószerreszcsekkkel való ütközések miatt elmozdulnak, sőt különböző tengelyek körül forognak. A "tisztá" transzlációs mozgás nem befolyásolja a polarizációfok pillanatnyi értékét, ekkor ugyanis a molekulához rögzített oszcillátorirányok térbeli elhelyezkedése nem változik. Ellenben a molekulák forgó

mozgásával, illetve a molekularészek elfordulásával megváltozik irányításuk; az ebből eredő depolarizáló hatást rotációs depolarizációnak nevezzük.

3.1.1. Gömbszerű molekulák rotációs depolarizációja

Az a felismerés, hogy a rotációs depolarizációt okozó forgó mozgás makroszkopikus szinten az oldat növekvő hőmérsékletének és csökkenő dinamikai viszkozitásának következménye, Vavilov, Ljovsin /36/ és Perrin /13/ érdeme.

A forgó mozgás a véletlen termikus ingadozások hatására történik, így alá van vetve a Brown-féle forgó

mozgás törvényeinek. A rotációs depolarizáció elméletének kidolgozása – gömb alakú molekulákat feltételezve – a Brown-féle forgó mozgás figyelembevételétől után Ljovsin /14/, illetve a Brown-féle forgó mozgás általánosított törvénye alapján Perrin /15/ nevéhez fűződik.

Ljovsin a $p = (3\cos^2\theta - 1)/(\cos^2\theta + 3)$ egyenletben szereplő θ szögre a Brown-féle forgó mozgásra érvényes – Einstein által kidolgozott –, csak kis szögekre értelmezett összefüggést alkalmazta.

Az elmélet szerint /16/, ha egy r sugarú, gömb alakú részecske η viszkozitású folyadékban egyik átmérője körül szabadon foroghat, τ idő alatti elfordulásának θ^2 középértékére fennáll a következő összefüggés:

$$\overline{\theta^2} = \frac{kT}{4r^3\pi\eta} \tau, \quad (3.3)$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T a termodinamikai hőmérséklet. Ha θ^2 alatt a molekulának az abszorpció és az emisszió pillanata közötti elfordulása négyzetes átlagát, τ alatt az abszorpció és az emisszió közötti időt értjük, akkor a növekvő T/η és a nagyobb τ depolarizáló hatását – igaz, nem explicit formulával – magyarázni tudjuk. /Ljovsin hallgatólagosan feltételezte azt is, hogy valamennyi gerjesztett molekula pontosan τ ideig marad gerjesztett állapotban./

Ljovsin a (3.3) összefüggés igazolásául ennek fel-

használásával csillapodási időket számolt [17]. A következőképpen járt el. Alkalmazta az Einstein-Smoluchowski-féle statisztikus jellegű törvényt:

$$W(\theta)d\theta = \frac{1}{\sqrt{2\pi B^2}} e^{-\frac{\theta^2}{2B^2}} d\theta, \quad (3.4)$$

$W(\theta)d\theta$ annak a valószínűségét adja meg, hogy egy adott tengely körül forgó mozgást végző részecske oszcillátora a t időpillanatban a θ és $\theta+d\theta$ térszögelemben található. Ljovsin a $p = (3\cos^2\theta - 1)/(3 + \cos^2\theta)$ és (3.4) összefüggéseket felhasználva megállapította a forgásszögek négyzetes átlagának négyzetgyöke, $\sqrt{s^2}$ és a polarizációfok közötti kapcsolatot. Feltételezte, hogy az adott rendszerben az összes forgásirányok lehetségesek, s így igaz, hogy $\frac{1}{3}s^2 = \overline{\theta^2}$, ahol $\overline{\theta^2}$ a megfigyelés síkjába eső forgásszög négyzetes átlaga. A $p = f(\sqrt{s^2})$ grafikonok elkészítése után meghatározta több lumineszkáló oldott anyag molekulái forgásszögének négyzetes átlagát, p értékeit most már kísérletekből véve. $\overline{s^2}$, illetve $\overline{\theta^2}$ birtokában a (3.3) összefüggés felhasználásával az átlagos forgásidőket kapta, amelyek a molekulák gerjesztett állapotának időtartamával azonosíthatók. A gerjesztett állapotok élettartamára így kapott értékek jó közelítésben egyeznek a sokkal későbbi, más úton kapott értékekkel. Ez azt jelenti, hogy a (3.3) formula adott körülmények között helytálló.

Ljovsin meggondolásait Perrin fejlesztette tovább [18]. Kimutatta, hogy Ljovsin elmélete csak első közelítésben egyeztethető össze a kísérleti tapasztalatokkal. Egzakt számítások után ugyanis a (3.3) egyenlet az alábbi összefüggésre vezet:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) e^{-\frac{kT}{V\eta t}}, \quad (3.5)$$

amely η kicsiny értékei mellett erősen eltér a kísérletekben tapasztalt kapcsolattól. Perrin az eltérés okát az alapfeltevések pontatlanságában látta, ezért módosította azokat. Einstein törvénye helyett az általa levezetett

$$\overline{\sin^2\theta} = \frac{2}{3}(1 - e^{-\frac{kT}{V\eta t}}) \quad (3.6)$$

relációt használta fel, amely – szemben az előző, csak eléggé kicsiny t -kre érvényes összefüggéssel – tetszőleges $t / t > 0$ mellett alkalmazható.

Figyelembe véve, hogy a molekula a gerjesztés időpontja után t idő múlva $e^{-t/\tau}$ valószínűséggel található gerjesztett állapotban, a Brown-mozgásból eredő elfordulási szög szinusznégyzetének középértéke a következő integrállal számolható:

$$\overline{\sin^2\theta} = \frac{2}{3} \frac{\int_0^{\infty} (1 - e^{-\frac{kT}{6\eta}t}) e^{-\frac{t}{\tau}} dt}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} dt} \quad (3.7)$$

Integrálás után:

$$\overline{\sin^2\theta} = \frac{4K\tau}{6K\tau + 1} \quad (3.8)$$

$K = kT/6v\eta$, v a gömb alakú fluoreszkáló részecske szolvátburokkal körülvett térfogata. Ez az összefüggés τ kicsiny értékeinél a Ljovsin adta összefüggésbe megy át, végtelen nagy τ -kra pedig

$$\overline{\sin^2\theta} = \frac{2}{3}$$

adódik, amiből $\theta = 54,74^\circ$, illetve $125,26^\circ$. Ez az a szög, amelyhez az emissziós anizotropia nulla értéke tartozik. Ekkora átlagos szöggel kell az emittáló dipólusoknak elfordulniuk az abszorpció és az emisszió folyamata között, hogy a teljes randomizáció megvalósuljon.

A (3.8) kifejezést a Ljovsin által levezetett /19/ - a molekula forgásszöge θ , a megfigyelt polárossági mérték p és a maximális polárossági mérték p_0 között fennálló -

$$(1 - \frac{3}{2}\overline{\sin^2\theta})(\frac{1}{p} - \frac{1}{3}) = (\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}) \quad (3.9)$$

összefüggésbe helyettesítve a Perrin-Ljovsin féle relációt kapjuk:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{k''}{v\eta} \tau\right), \quad (3.10)$$

ahol p_0 nem csupán önkényes, a kísérletekből megállapítható állandó, hanem a molekula belsejében levő oszcillátorok forgásszöge által meghatározott mennyiség.

A (3.8) összfüggést a $p = (3\cos^2\theta - 1)/(3 + \cos^2\theta)$ kifejezésbe helyettesítve szintén a Perrin-Ljovsin féle formula adódik. Itt p_0 a maximális polároosság értelmű empirikus állandó.

Perrin a (3.10) levezetésekor lineárisan poláros gerjesztést, exponenciális csillapodási folyamatot és gömb alakú fluoreszkáló részecskéket tételezett fel. A második feltétel az esetek tulnyomó részében teljesül, a harmadik azonban első pillanatban igen szorosnak látszik. A fluoreszkáló részecskék általában bonyolult szerves molekulák, a valóságban nem gömb alakúak. A tapasztalat alapján a Perrin-Ljovsin formula igen sok esetben ennek ellenére érvényes, ami érthető, ha meggondoljuk, hogy a világító részecskék szolvátburokkal vannak körülvéve, így közel gömb alakúak. A gömb alaktól lényegesen eltérő molekulaalakot véve figyelembe, a (3.10) egyenlettel alapvetően különböző

formula adódik; ezt a későbbiekben részletesen tárgyaljuk.

Ettől eltekintve is bizonytalanság marad fenn az összefüggésben szereplő ν térfogat értékét illetően. Perrin olyan térfogatadatokkal számolt, amelyet Marinenco elektrolitikus vezetőképességi mérésekből határozott meg /20/, nyilvánvalóan transzlációs mozgást véve alapul. Kétséges azonban, hogy a transzlációra érvényes értékek rotációra is alkalmazhatók.

A viszkozitással kapcsolatban megjegyzendő, hogy a részecskék rotációját illetően nem mindig a makroszkopikus viszkozitás a mérvadó. A legfeltűnőbb példát erre Ljovsin vizsgálatai nyújtották /21/. Zselatin két különböző viszkozitású módosulatát használva oldószerül, polarizációfokukra azonos értéket kapott. Ljovsinnal egy időben Fröhlich is talált példát a jelenségre /22/. Sikerült cukorszirupos /0,0043 Pas/, vizes-glicerines /0,0069 Pas/ és gumiarábigumos-vizes /0,0186 Pas/ fluoreszcein oldatok különböző viszkozitásai mellett azonos polarizációfokot kimutatnia. Ezekben – és más, hasonlóan viselkedő oldószerekben – közös, hogy oldataik un. kolloidális oldatok, amelyekben két fázis van egymás mellett. Az oldott részecske rendszerint a kis viszkozitású oldószerkomponensből /jelen esetben a vízből/ képződött szolvátburokkal együtt épül be a nagyobb viszkozitású oldószerkomponensbe. Így a különbö-

ző összetételű, de egyik komponensükben azonos oldószer-
ekben forgási szabadsága, következésképpen a polarizá-
ciófok ugyanakkora lesz.

Molekuláris oldatoknál még nem merült fel a kétely,
miszerint a makroszkopikus viszkozitás nem alkalmas a
rotációs depolarizáció értelmezésére.

Az eddigiekben ismertettük a rotációs depolarizáció
értelmezésére felállított Ljovsin-féle és Perrin-féle
elméletek eredményeit. A következőkben a Perrin-Ljovsin
egyenlet levezetésének egyszerű, praktikus módját mutat-
juk meg Ketskeméty dolgozata /23/ nyomán, amely együt-
tal a gerjesztett molekulák abszorpciós oszcillátorainak
eloszlási függvényét is szolgáltatja.

Perrin feltételein túl tegyük fel, hogy vertikális
gerjesztésről van szó, és, hogy a lumineszkáló
preparátum összes molekulái az Oxyz koordináta-
rendszer kezdőpontjában helyezkednek el.

A molekulák abszorbeáló oszcillátorainak az O köré
írt, egységsugaru gömb felszínén vett nyomointsűrűségét
jelöljük F -fel. A gömb felszínén ϑ, φ polárkoordináta-
rendszert vezetve be könnyű belátnunk, hogy F szimmet-
riaokokból csak ϑ -tól függ: $F = F(\vartheta)$. Ha az $F(\vartheta)$ függ-
vény ismert, akkor ismert a gerjesztett molekulák irány-
szerinti eloszlása is. Ennek kiszámítása végett defini-
áljuk a $f(\vartheta, t)$ -t a következő módon: $f(\vartheta, t)\Delta t$ azoknak

a gerjesztett abszorbeáló oszcillátoroknak a $t = 0$ időpontbeli nyompontsűrűsége, amelyek a $(-t, -t + \Delta t)$ időintervallumban kerültek gerjesztett állapotba.

Az $f(\theta, \varphi)$ meghatározására felállítandó differenciálegyenletnél azt kell tekintetbe vennünk, hogy f -nek időegységre eső változása, $\partial f / \partial t$, két részből tehető össze:

$$\frac{\partial f}{\partial t} d\Omega = \delta_1 + \delta_2 . \quad (3.11)$$

δ_1 jelenti a $d\Omega$ felületelemben levő nyompontok számának a Brown-féle forgó mozgásból eredő megváltozását, δ_2 pedig ugyanebben a felületelemben azt a nyompontszámban beállott csökkenést, amelyet a gerjesztett molekuláknak az alapállapotba való visszajutása idéz elő. δ_1 kifejezése, figyelembe véve a polárkoordináták közötti megfelelő összefüggést [24]:

$$\delta_1 = \frac{1}{\xi} \frac{kT}{s \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \sin \theta \right) d\Omega . \quad (3.12)$$

δ_2 nyilván arányos $-fd\Omega$ -val:

$$\delta_2 = - \frac{1}{\tau} f d\Omega . \quad (3.13)$$

A közös $d\Omega$ faktoriala való formális osztás után – vagy egységnyi térszöget feltételezve – kapjuk a (3.11)-ből a keresett differenciálegyenletet:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\xi} \frac{kT}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \sin\theta \right) - \frac{1}{\tau} f, \quad (3.14)$$

ahol $\xi = 6v\eta$ a surlódási tényező. $f(\vartheta, t)$ -nek ez utóbbi egyenlet mellett ki kell elégítenie még a következő feltételt: $f(\vartheta, 0) = A \cos^2 \vartheta$, ami érthető, ha meggondoljuk, hogy a lineáris elektromos oszcillátor gerjesztési valószínűsége a fényvektor és a dipólus által bezárt szög koszinuszának négyzetével arányos /mivel a rezgési amplitudó a vektor vetületével, tehát a koszinusszal, az intenzitással – mint a későbbiekben látni fogjuk – arányos $f(\vartheta, 0)$ pedig az amplitudó négyzetével arányos/. Könnyen belátható, hogy (3.14) megoldásai közül

$$f(\vartheta, t) = A \left[1 + (3 \cos^2 \vartheta - 1) e^{-\frac{6kTt}{\xi}} \right] e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.15)$$

tesz eleget az említett feltételnek is. $f(\vartheta, t)$ ismeretében $F(\vartheta)$ folytonos gerjesztés esetén – definícióból kifolyólag – a következőképpen adható meg:

$$F(\vartheta) = \int_0^{\infty} f(\vartheta, t) dt,$$

azaz

$$F(\vartheta) = A \left[1 + (3 \cos^2 \vartheta - 1) \frac{\xi}{\xi + 6kT\tau} \right]. \quad (3.16)$$

$F(\vartheta)$ -t a következőkben az I_1 , I_2 , illetve I_3 meghatá-

rozására használjuk fel. $F(\vartheta)$ számértékileg az egységnyi térszögbe mutató oszcillátorok számát adja meg. A ϑ, φ polárkoordinátákkal meghatározott $d\Omega$ térszögbe ezek szerint $F(\vartheta)d\Omega$ számú abszorpciós oszcillátor mutat. Ha az abszorpciós oszcillátor az emittálóval θ szöget zár be, akkor az előbbi abszorpciót a ϑ', φ' szögek által meghatározott $d\Omega'$ szélességű övön elhelyezkedő $d\Omega'$ irányba mutató, $F(\vartheta)d\Omega'$ számú oszcillátor emissziója követi. Ezért a 2.3.2. ábra alapján:

$$I_1 / I_2 = C \iiint F(\vartheta) \sin^2 \vartheta_1 \sin^2 \varphi_1 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi , \quad (3.17.a)$$

$$I_3 = C \iiint F(\vartheta) \cos^2 \vartheta_1 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi . \quad (3.17.b)$$

Felhasználva a gömbháromszög koszinusztételét $|\cos \vartheta_1 = \cos \theta \cos \vartheta + \sin \theta \sin \vartheta \cos \varphi|$, behelyettesítve $F(\vartheta)$ kifejezését, egyszerű integrálszámítás után kapjuk:

$$I_1 = C_1 \left[5 - \frac{\xi}{\xi + 6kT\tau} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] , \quad (3.18.a)$$

$$I_3 = C_1 \left[5 + \frac{\xi}{\xi + 6kT\tau} 2(3 \cos^2 \theta - 1) \right] , \quad (3.18.b)$$

Következésképpen:

$$p = \frac{I_3 - I_1}{I_3 + I_1} = \frac{6 - 9 \sin^2 \theta}{2 - 3 \sin^2 \theta + 10(\xi + 6kT\tau)/\xi} , \quad (3.19)$$

Mivel $\xi = 6\nu n$,

$$p = \frac{1 - \frac{3}{2}\sin^2\theta}{2 - \frac{1}{2}\sin^2\theta + \frac{5}{3}\frac{kT}{v\eta\tau}} \quad (3.20)$$

Ez utóbbi a Perrin-Ljovsin egyenlet; a $p_0 = \frac{3\cos^2\theta - 1}{3 + \cos^2\theta}$ átalakítással az ismertebb (3.10) alakba hozható, amit - a polarizációfok és az emissziós anizotrópia közötti kapcsolatot felhasználva - a következő, egyszerűbb alakban is felírhatunk:

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \frac{kT}{v\eta\tau} \quad (3.21)$$

Az elméleti és a kísérleti eredmények összehasonlításáról a következőket mondhatjuk.

A (3.10) egyenlet szerint az $1/p - T/\eta$ összefüggés lineáris, feltéve, hogy v és τ konstans mennyiségek. Amennyiben ezek változnak, az $1/p - T\tau/v\eta$ kapcsolat lesz lineáris /28/.

Vannak ennek ellentmondó kísérleti tapasztalatok is, főleg az oldószerek kis viszkozitású tartományában /25, 26/. A linearitástól való eltérést magyarázva feltételezték, hogy a molekulák nem gömb alakúak. Perrin kimutatta, hogy ez nem minden esetben elegendő; valószínűsítette, hogy kis viszkozitásnál a Brown-féle mozgásra vonatkozó törvények nem érvényesek.

Jablonski "torziós vibrációkkal" magyarázta az elté-

rést /27/. A merevnek tekintett molekulák a környező, nagy viszkozitású közegben egyensúlyi állapotukhoz képest rezeghetnek, de rezeghetnek a nem merevnek tekintett molekularészek is egymáshoz képest; sőt további un. alaprezgéseket is feltételezett. A torziós rezgéseket figyelembe vevő polarizációs egyenlet:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left[\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{2a}{\eta} \right) \right] \left(1 + \frac{kT}{v\eta\tau} \right) , \quad (3.22)$$

ahol $a \geq 0$, illesztési konstans; a kísérletileg nyert pontokhoz való görbeillesztésből határozható meg. Ha $a = 0$, akkor a (3.22) egyenlet megegyezik a (3.10) egyenlettel, ha $a > 0$, akkor az $1/p = f(T/\eta)$ függvény az egyenestől fölfelé hajlik el. Ezek szerint a torziós vibrációk depolarizációt okoznak.

3.1.2. Rudszerű molekulák rotációs depolarizációja

A festékmolekulák között nagy számmal találunk olyanokat, amelyek kimondottan hosszúak, vagy bonyolult planáris alakkal bírnak. Így szolvatált alakjuk is csak nagy túlzással tekinthető gömbnek. Ezért az ilyen lumineszkáló centrumok esetében nem várható a Perrin-Ljovsin egyenlet teljesülése.

Kézenfekvőnek látszik a rotációs depolarizáció elméletét úgy kibővíteni, hogy aszférikus részecskékre is alkalmazható legyen. Több elméleti munka fog-

lalkozott ezzel, így Perrin és Weber rotációs ellipszoid feltételezésével számolt diffúziós koefficienst. Később Memmingnek sikerült olyan általános érvényű formulához jutnia /26/, amelynek speciális esetei kezelhető számú paramétert tartalmaznak, és kísérletileg ellenőrizhetők.

Az általános megoldás helyett itt a tipikus esetekre nézve közöljük a Memming-féle számítások végeredményét.

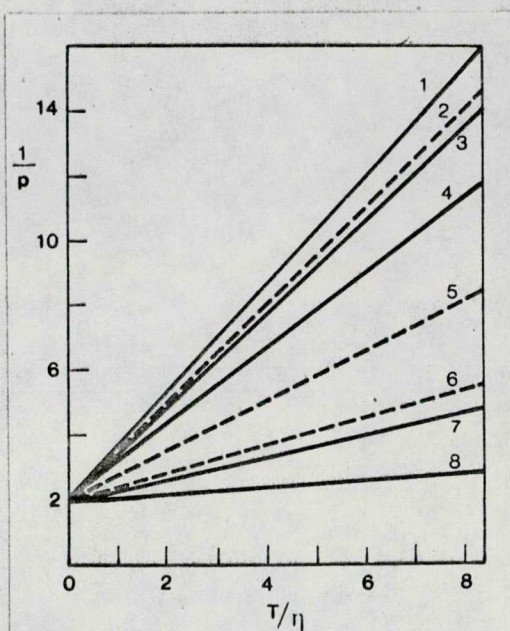
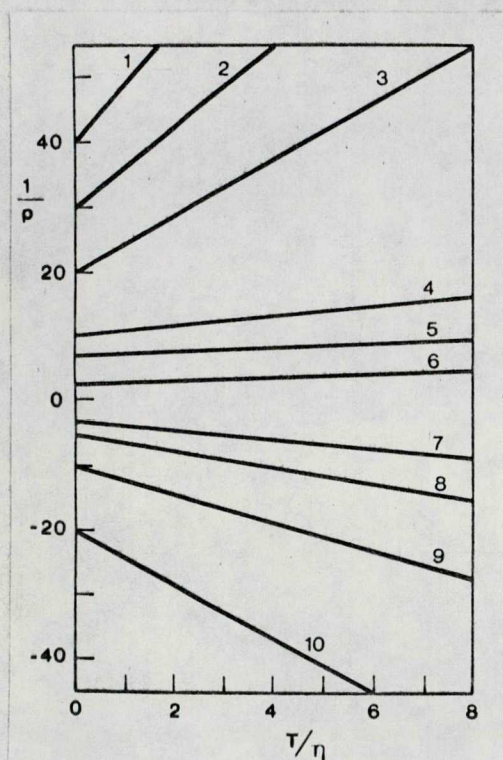
a/ Ha a lumineszkáló részecske abszorpciós oszcillátorra a molekula szimmetriatengelyében helyezkedik el, akkor a polarizációs egyenlet:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)(1 + 6D_x\tau) \quad , \quad (3.23)$$

ahol $D_x / = D_y / = \frac{1}{8} \frac{kT}{v\eta} \phi_x(\gamma)$, az x , illetve az y tengely körüli forgásra vonatkozó diffúziós koefficiensek. ϕ_x az ellipszoid γ tengelyarányait tartalmazó alakfaktor, $\gamma = \frac{b}{a}$. γ értéke "lapos" molekuláknál egynél nagyobb, "hosszu" molekuláknál pedig egynél kisebb.

A határpolarizáció értéke itt is annak a szögnek a függvénye, amit az abszorpciós és az emissziós oszcillátor egymással bezár θ . Ha $\theta = 0^\circ$, akkor $p_0 = 0,5$, $\theta = 90^\circ$ -nál $p_0 = -0,33$. θ közbülső értékeihez a határpolarizációnak a fenti határok közötti értékei tartoznak.

Memming elméleti grafikonokat is készített. Pl. különböző p_0 értékek mellett meghatározta $1/p$ függését T/τ -tól. Ezek a függvénykapcsolatok láthatók a 3.1. ábrán. /Az 1,2,3... egyenesekhez rendre az $1/p_0$ 40, 30, 20, 10, 7, 2, -3, -5, -10, -20 értéke tartozik. A tengelyarány minden esetben: $\gamma = 0,2$./



3.2. ábra

← 3.1. ábra

Kivétel nélkül lineáris összefüggéseket talált. Az $1/p$ depolarizáció annál gyorsabban növekszik, minél nagyobb az $1/p_0$ értéke. Ez pozitív és negatív $1/p_0$ -kra egyaránt érvényes.

A (3.23) összefüggés szerint a polarizációfok független a molekula z szimmetriatengelyére vonatkozó D_z rotációs diffúziós koefficiensétől, mivel az az abszorpciós átmenet szimmetriatengelyében fekszik. Ha az abszorpciós és az emissziós oszcillátor közötti szög 90° ,

akkor a szimmetriatengely körüli forgás miatt változik az egyes molekulák emissziós átmeneti momentumainak az iránya, a gerjesztett molekulák összességét figyelve azonban az átmeneti momentum közepes irányváltozása nulla.

A 3.2. ábra az $1/p - T/\eta$ függvénykapcsolatot különböző tengelyarányok mellett mutatja. /Az 1,2,3... egyenesekhez a γ tengelyarány 1, 2, 0,7, 0,5, 5, 10, 0,2 és 0,1 értékei tartoznak. A határpolarizáció értéke minden esetben 0,5 ./

Amint látható, gömbszimmetrikus $|\gamma = 1|$ molekulára növekszik legerősebben a depolarizáció, összhangban avval, hogy a gömbszimmetrikus molekula forgásszabadsága a legnagyobb adott hőmérséklet és viszkozitás értékek mellett.

b/ Ha az abszorpciós és az emissziós oszcillátorok a molekula szimmetriatengelyére merőlegesek, de nem feltétlenül párhuzamos elhelyezkedésűek, akkor a polarizációs egyenlet a következő alakú:

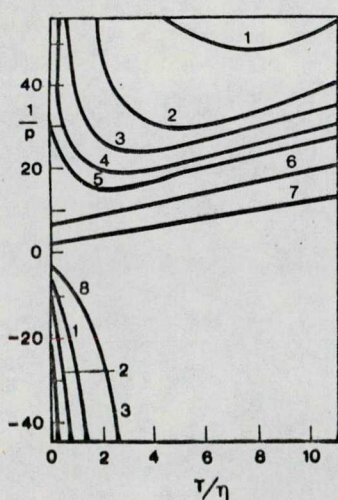
$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \frac{20}{\frac{3}{1 + 6D_x\tau} + \left(\frac{20}{1/p_0} - \frac{1}{3} - 3\right) \frac{1}{1 + 2(2D_z + D_x)\tau}}, \quad (3.24)$$

ahol $D_x (=D_y) = \frac{1}{8} \frac{kT}{v\eta} \phi_x$, és $D_z = \frac{1}{8} \frac{kT}{v\eta} \phi_z$.

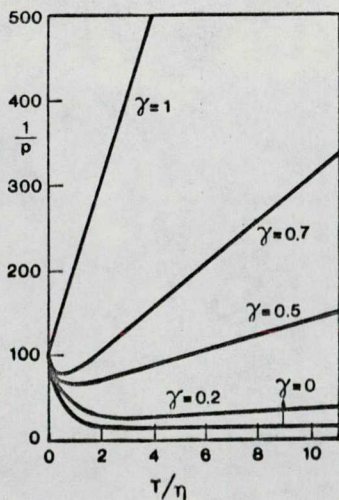
Ha a keresztcsikban az oszcillátorok párhuzamosak, akkor $p_0 = 0,5$, ha merőlegesen egymásra, $p_0 = 0,33$.

Ebben az esetben nincs feltétlenül lineáris összefüggés az $1/p$ és a T/η között. Az elméletileg számított görbék adott tengelyarány mellett a 3.3. ábrán láthatók. A görbék alakját az határozza meg, hogy D_x és D_z mennyire különböznek egymástól, valamint az, hogy mekkora a határpolarizáció értéke. /Az 1,2,3... görbékhez az $1/p_0$ -5, -10, -20, ∞ , 30, 7, 2, -3 értékei tartoznak; a tengelyarány egységesen $\gamma = 0,2$./

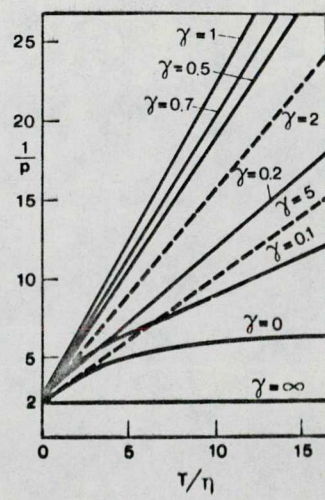
Nagy $1/p_0$ -ra $|1/p_0| = 100$ még akkor is jelentős az egyenestől való eltérés, ha a γ nem nagyon különbözik egytől /lásd a 3.4. ábrát/. Az elméleti értékek ilyenkor az egyenes alatt vannak, jelezve azt, hogy kicsi polarizációfok értékeknél nagyon érzékeny az oldat a molekulák gömbtől eltérő alakjára.



3.3. ábra



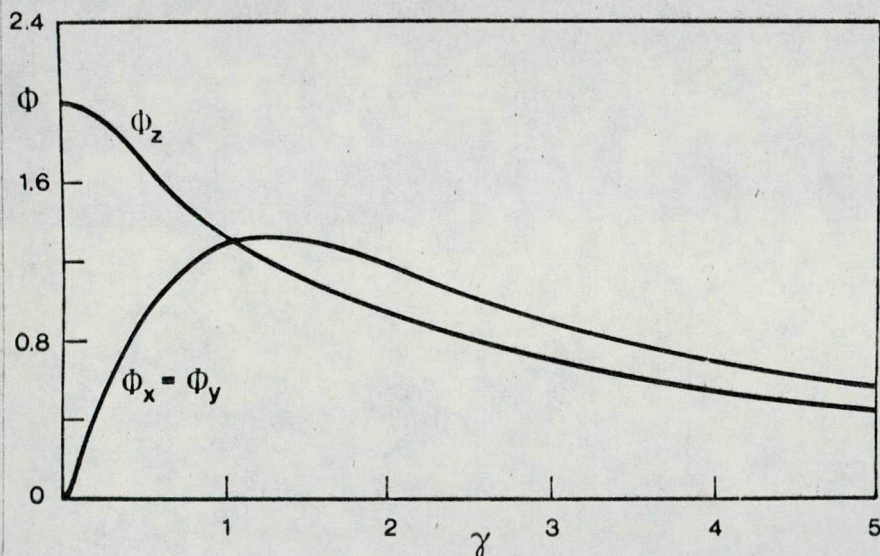
3.4. ábra



3.5. ábra

Kis $1/p_0$ értéknél $p_1/p_0 = 2$ / ellenben még a $\gamma = 0,2$ is "megengedhető", az összefüggés lineáris lesz /lásd a 3.5. ábrát/.

Lineáris lesz továbbá a függvénykapcsolat lapos molekuláknál, amikor is D_x és D_z a 3.6. ábrán látható módon nem különböznek egymástól jelentősen, és $1/p_0$ értéke nem nagy; illetve akkor, ha a T/η értékek nagyok, függetlenül a tengelyaránytól és a háttárpolarizációtól /lásd a 3.3. ábrát/.



3.6. ábra: A Φ_x , Φ_y és Φ_z alakfaktorok a tengelyarányok függvényében. Olyan molekuláknál, ahol $\gamma > 1$, azaz laposított ellipszoid vagyis diszkosz alak vesz részt a rotációs diffúzióban, a diffúziósoefficiensek, D_x és D_z alig különböznek. Hosszu molekuláknál $\gamma < 1$ ellenben a rotációs diffúzió a hossz tengelyre nézve sokkal nagyobb, mint a kereszt tengelyre. Gömbszimmetrikus molekuláknál $\gamma = 1$ $\Phi = 4/3$.

c/ Az abszorpciós oszcillátor a szimmetriatengelyre merőleges síkban helyezkedik el.

Ebben a kérdéskörben nem diszkutálunk minden esetet, mivel a depolarizációs görbék a b/ pontban leírtakhoz hasonló lefutásuak. Görbületük annál kisebb, minél nagyobb θ . $\theta = 90^\circ$ -nál – amikor az emissziós átmeneti momentum a molekula szimmetriatengelyében fekszik – az (3.23) "lineáris" egyenletet kapjuk.

Végül, gömbszimmetrikus molekulákra $\gamma = 1$, így $D_x = D_y = D_z = D_0$, ϕ értéke pedig $4/3$ / Memming általános összefüggése a Perrin-Ljovsin formulába megy át:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)(1 + 6D_0\tau) = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\left(1 + \frac{kT}{v\eta}\tau\right)$$

D_0 a gömbszimmetrikus molekulákra vonatkozó diffúziós koefficiens, értéke: $D_0 = \frac{1}{8} \frac{kT}{v\eta} \phi_0 = \frac{1}{6} \frac{kT}{v\eta}$.

Összefoglalva, Memming vizsgálatai alapján a következőket állapíthatjuk meg. Olyan ellipszoid* alakú molekulákra, ahol vagy az abszorpciós vagy az emissziós átmeneti momentumok a szimmetriatengelyben fekszenek, elvben ugyanaz a polarizációs egyenlet érvényes, mint a gömbszimmetrikus részecskékre, mindössze

*rotációs

a diffúziós koefficiensek különböznek. Az $1/p - T/\eta$ összefüggések lineárisak.

Ha az abszorpciós átmeneti momentum az ellipszoid keresztmetszékjében helyezkedik el, és az emissziós átmeneti momentum nincs a szimmetriatengelyben, akkor az $1/p$ depolarizáció T/η függése nem lineáris.

Diszkoszformájú /lapos/ molekulákra a polarizációs egyenlet alig különbözik a gömbszimmetrikus részecskékre vonatkozótól, az $1/p - T/\eta$ összefüggések gyakorlatilag lineárisak.

Kawski az utóbbi években több dolgozatban /29, 30, 31, 32/ foglalkozott a kimondottan rudszerű molekulák polarizációfokának vizsgálatával.

A kísérletek során több vegyülettel kapcsolatban tapasztalt eltérést a Perrin-Ljovsin egyenlettől. Így például a paraterfenilnél, stilbén származékoknál, a POPOP-nál /2,2'-p-fenilén-bisz(5-feniloxazol)/, a dimetil-POPOP-nál az $r_0/r - f(\frac{T}{\eta})$ függvénykapcsolatot nem lineárisnak találta. /Kawski a rotációs depolarizációval kapcsolatban az emissziós anizotrópia fogalmát és formuláit alkalmazta./ Az irreguláris viselkedést avval magyarázta, hogy ezek a molekulák alakjuk miatt korlátozva vannak a Brown mozgásban, így az emissziós

anizotropia $t = \infty$ értékére sem lesz nulla. Az egyenestől való eltérések Kawskinál nem véletlenszerűek, hanem következetesen egyirányúak; a fenti függvények a "Perrin-Ljovsin egyenes" alatt helyezkednek el, jelezve, hogy adott abszcissza értékhez a korlátozott mozgás miatt minden esetben nagyobb emissziós anizotropia tartozik, mint szabad mozgásnál.

Kawski kísérleti tapasztalatait elméletileg is igyekezett alátámasztani. Arra a megállapításra jutott, hogy a hosszú molekulák emissziós anizotropiájának időbeli változása az alábbi összefüggéssel írható le.

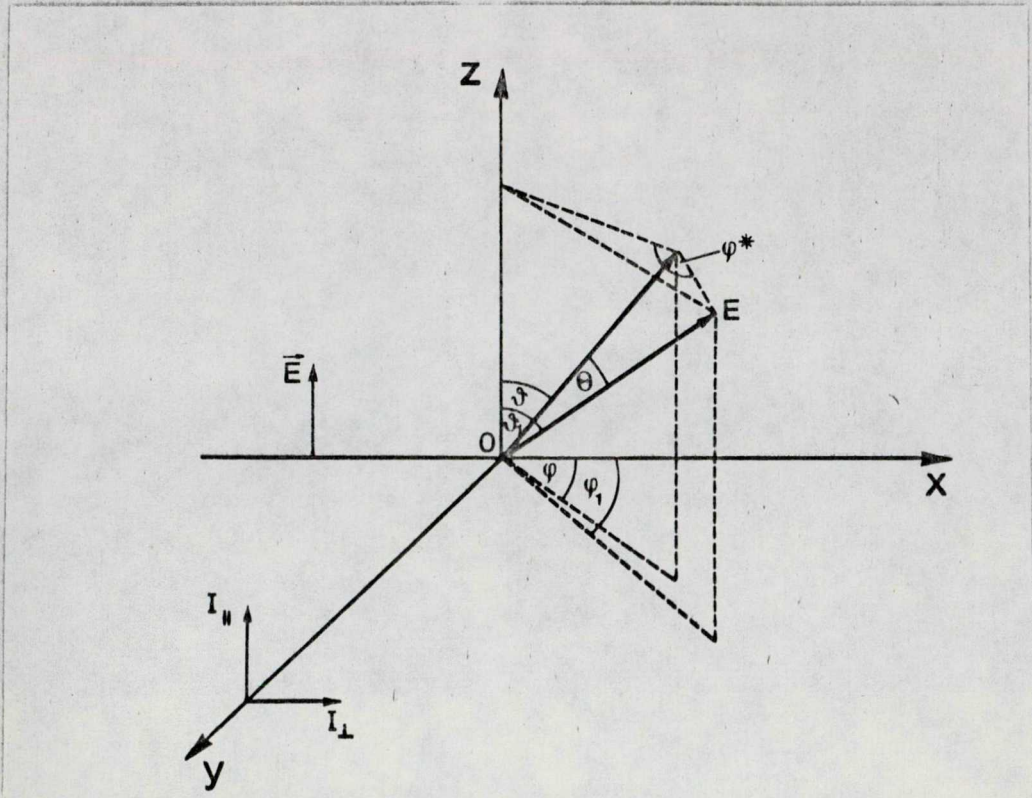
$$r(t) = ce^{-6Dt} + r(\infty) \quad , \quad (3.25)$$

ahol $r(\infty)$ az emissziós anizotropia "maradék" értéke. Kawski gondolatmenete (3.25) levezetésénél a következő /29/.

A fluoreszcencia-fény \vec{E} -vel párhuzamos komponense intenzitását $|I_3|$ a továbbiakban jelölje $I_{||}$, \vec{E} -re merőleges komponense intenzitását $|I_1$ és $I_2|$ pedig I_{\perp} . A megfigyelés az y tengely irányából történik /lásd az 3.7. ábrát/.

Kawski a megfelelő szögekre való integrálással meghatározta $I_{||}/I$ és I_{\perp}/I intenzitásokat "merev" molekulákra, időfüggetlenül:

$$\frac{I_{\parallel}}{I} = \frac{2}{5} \cos^2 \theta + \frac{1}{5} ; \quad \frac{I_{\perp}}{I} = \frac{2}{5} - \frac{1}{5} \cos^2 \theta . \quad (3.26.a.b)$$



3.7. ábra

Mivel θ az abszorpció és az emissziós oszcillátorok által bezárt szög a gerjesztés megszűnte pillanatában, az előbbi egyenletekből számolható az emissziós határanizotropia. Ez utóbbi – ha van időfüggés – ugy is fogalmazható, hogy az emissziós anizotropia a $t=0$ időpillanatban:

$$r_0 = r(0) = \frac{I_{\parallel}(0) - I_{\perp}(0)}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{1}{5}(3\cos^2 \theta - 1). \quad (3.27)$$

Ha az előbbi intenzitásarányok – a fluoreszkáló mo-

lekulák rotációs mozgása miatt - időben változnak, ezek a következő valószínűségekkel írhatók le.

$$(I_{\parallel}(t)/I)_z = W_1(t) \quad , \quad (3.28.a)$$

$$(I_{\perp}(t)/I)_y = W_2(t) \quad , \quad (3.28.b)$$

$$(I_{\perp}(t)/I)_x = W_3(t) \quad . \quad (3.28.c)$$

W_1, W_2, W_3 annak a valószínűsége, hogy t időpillanatban a molekulák $z, y,$ illetve x tengely irányában helyezkednek el. Összegük:

$$W_1(t) + W_2(t) + W_3(t) = 1 \quad .$$

A fenti valószínűségek kielégítik a következő differenciálegyenleteket:

$$dW_1/dt = -2(D_1 + D_2)W_1 + 2D_1W_2 + 2D_2W_3 \quad , \quad (3.29.a)$$

$$dW_2/dt = 2D_1W_1 - 2(D_1 + D_3)W_2 + 2D_3W_3 \quad , \quad (3.29.b)$$

$$dW_3/dt = 2D_2W_1 + 2D_3W_2 - 2(D_2 + D_3)W_3 \quad . \quad (3.29.c)$$

A D mennyiségek rotációs diffúziós koefficiensek, amelyekről a z tengely körül forgási szimmetriával rendelkező molekulák esetén belátható, hogy $D_1 = D_2 = D$. Az egyenletek minden $t > t_0$ -ra érvényesek; t_0 a gerjesztés végét jelentő időpont./ Belátható, hogy az emissziós anizotropia időbeli változását csak W_1 határozza meg:

$$r(t) = \frac{3}{2}W_1(t) - \frac{1}{2} \quad . \quad (3.30)$$

$r(t)$ időbeli változását leíró egyenlethez így csak a (3.29.a) differenciálegyenlet megoldása szükséges. A valószínűségek összegére és a diffúziós együtthatókra vonatkozó megállapítások felhasználásával ez a következő alakban írható fel.

$$dW_1/dt = -6DW_1 + 2D \quad , \quad (3.31)$$

amely $dW_1(\infty)/dt = 0$ miatt:

$$dW_1(t)/dt = -6D(W_1(t) - W_1(\infty)) \quad . \quad (3.32)$$

Ez a (3.30) felhasználásával:

$$dr/dt = -6D(r(t) - r(\infty)) \quad . \quad (3.33)$$

Megoldva a differenciálegyenletet:

$$r(t) = c e^{-6Dt} + r(\infty) \quad . \quad (3.34)$$

Ha az oldatban a molekulák szabadon mozognak, következőképpen $r(\infty) = 0$, akkor:

$$r(t) = r(0)e^{-6Dt} \quad , \quad (3.35)$$

ahol párhuzamos abszorpciós és emissziós oszcillátorok mellett - a (3.27) szerint - $r_0 = 0,4$.

Ellenben, ha a fluoreszkáló molekulák egy felső korlátos szögtartományban mozognak, akkor az emis-

szíós anizotropia végtelen hosszú időtartam alatt sem éri el a nulla értéket, azaz $r(\infty) \neq 0$. Kowski feltételezése szerint ilyenkor a "különbség anizotrópia" csökken exponenciálisan az idővel:

$$r(t) = (r(0) - r(\infty))e^{-6D't} + r(\infty) \quad (3.36)$$

Azonos átalakítás után, $r(\infty)/r(0) = A$ jelöléssel:

$$r(t)/r(0) = (1 - A)e^{-6D't} + A \quad (3.37)$$

ahol D' a "korlátolt" mozgás diffúziókoeficiense.

D és D' között az összefüggés a következő gondolatmenettel látható be. Feltételezhető, hogy végtelen kis időtartam alatt az emissziós anizotrópia értéke szabad mozgás esetén ugyanannyival változik meg, mint térben gátolt mozgásnál, tehát $(dr/dt)_{t=0}$ a két esetben egyenlő:

$$(dr/dt)_{szabad} = (dr/dt)_{gátolt}$$

Behelyettesítve a (3.33) egyenletet:

$$6D' = 6D/(1 - A) \quad (3.38)$$

Stacionárius gerjesztésnél r mindenkori értékét a csillapodási folyamat időtartamára való integrálással kapjuk:

$$r = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} r(t) e^{-t/\tau} dt \quad (3.39)$$

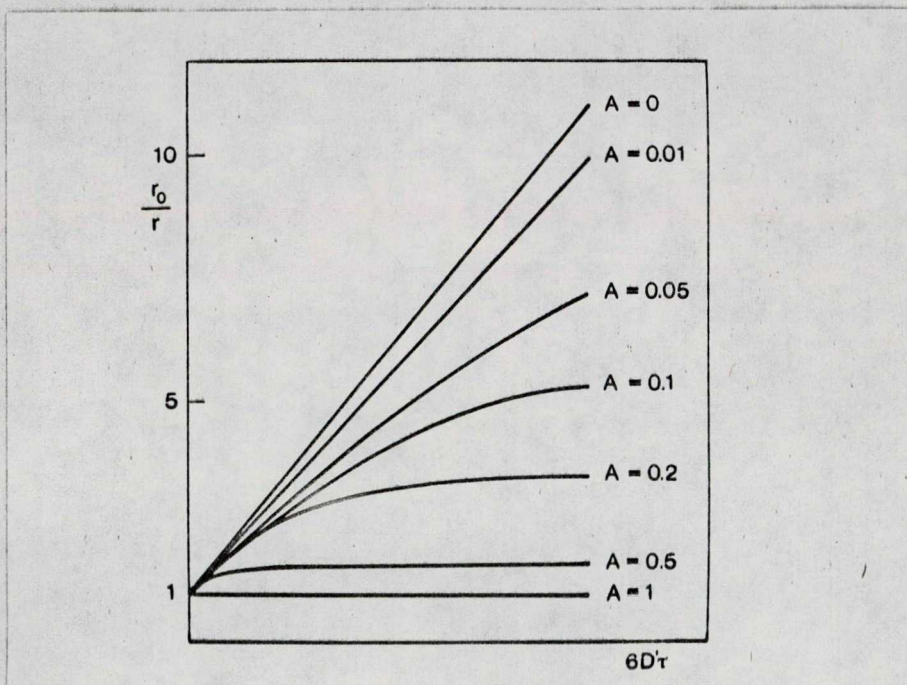
Azonos átalakítás, a 3.37 behelyettesítése, majd integrálás után:

$$\frac{r}{r_0} = A + \frac{1 - A}{1 + 6D\tau/(1 - A)} \quad (3.40)$$

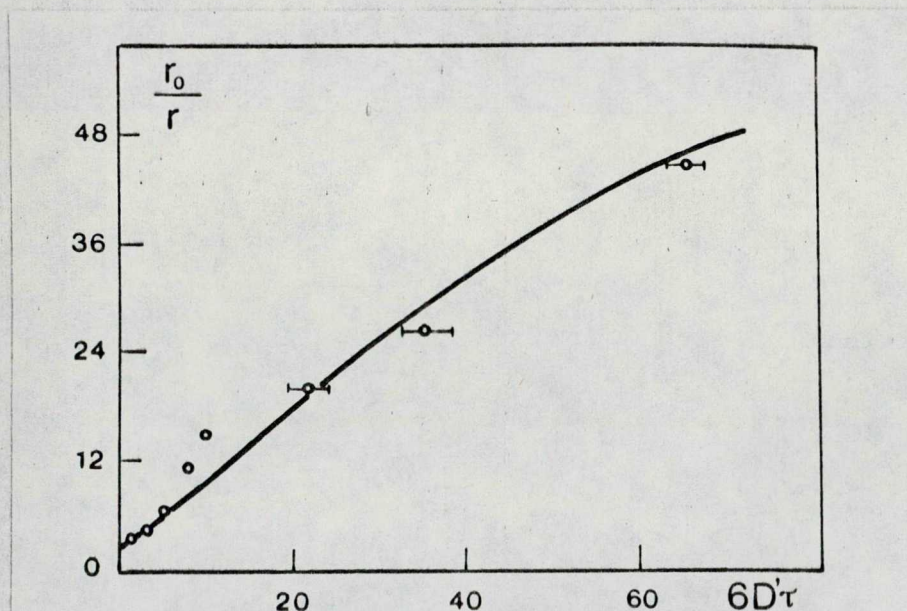
ahol $r_0 = r(0)$. A szabad rotációra vonatkozó D dif-fuziós koefficiens a már ismert összefüggés szerint:
 $D = kT/6v\eta$.

A (3.40) összefüggés Kawski szerint használható minden olyan esetben, amikor valamilyen ok miatt – legyen az kémiai kötés, vagy extrém molekulaalak – a részecskék korlátozott mozgásával állunk szemben. Az A illesztési paraméterek értékét a maximális elfordulás szöge határozza meg. $A = 0$ -ra, vagy A kicsiny értékeinél a (3.40) formula a Perrin-Ljovsin egyenletbe, (3.21)-be megy át. A értéke növekedésével pedig nő a (3.21)-től való eltérés, A definíciójának $A = r(\infty)/r(0)$ megfelelően. Mindez jól látható az elméleti grafikonokon /lásd a 3.8. ábrát/.

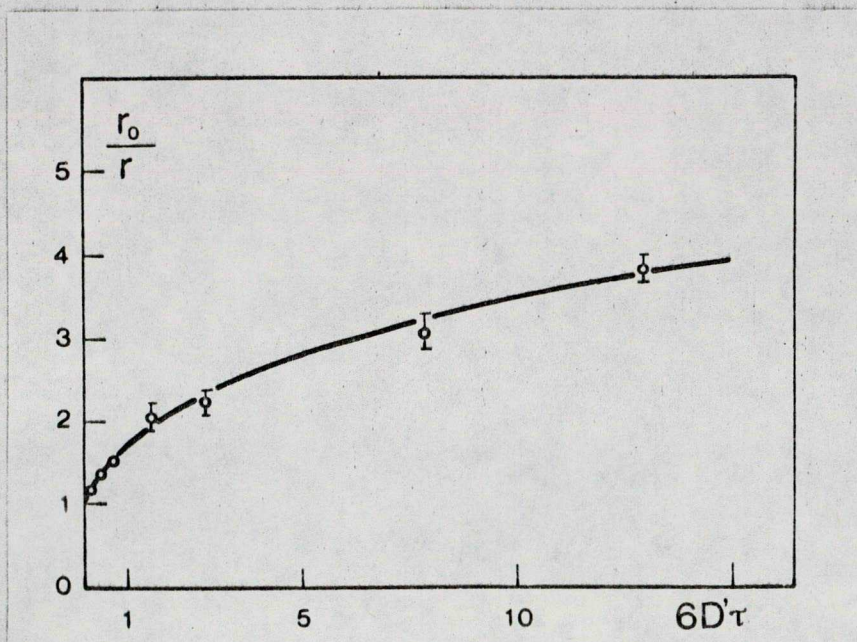
A Kawski által vizsgált vegyületekre vonatkozó kísérleti eredményekből bemutatunk néhányat. Méréseihez állandó hőmérsékleten különböző viszkozitású oldószereket használt. Az emissziós anizotrópiákat mérte, a csillapodási időre vonatkozóan nincsenek megjegyzései [29, 30].



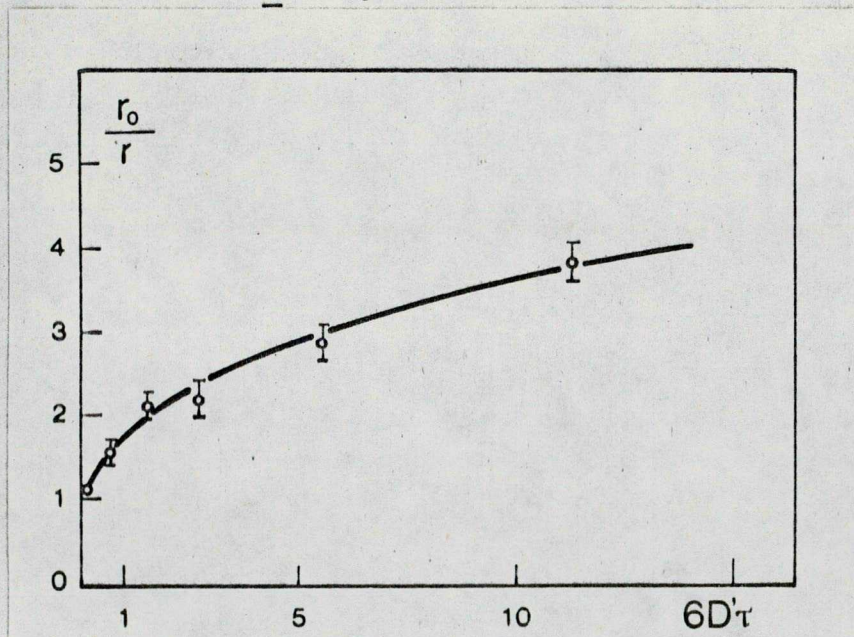
3.8. ábra



3.9. ábra: A grafikonon a paraterfenilre vonatkozó r_0/r értékek láthatók a $6D't = \frac{kT\tau}{v\eta(1-A)}$ függvényében. Az A illesztési paraméter értéke 0,007. A pontok kísérleti eredmények, a folytonos vonal a mérési pontokra illesztett görbe.



3.10. ábra: A megfelelő értékpárok ábrázolása a 4-dimetilamino-4'-nitrostilbén /DNS/ molekulánál. $A = 0,22$.



3.11. ábra: A megfelelő értékpárok ábrázolása a 4-amino-4'-nitrostilbén /ANS/ molekulánál. $A = 0,2$.

3.2. A koncentrációs depolarizáció

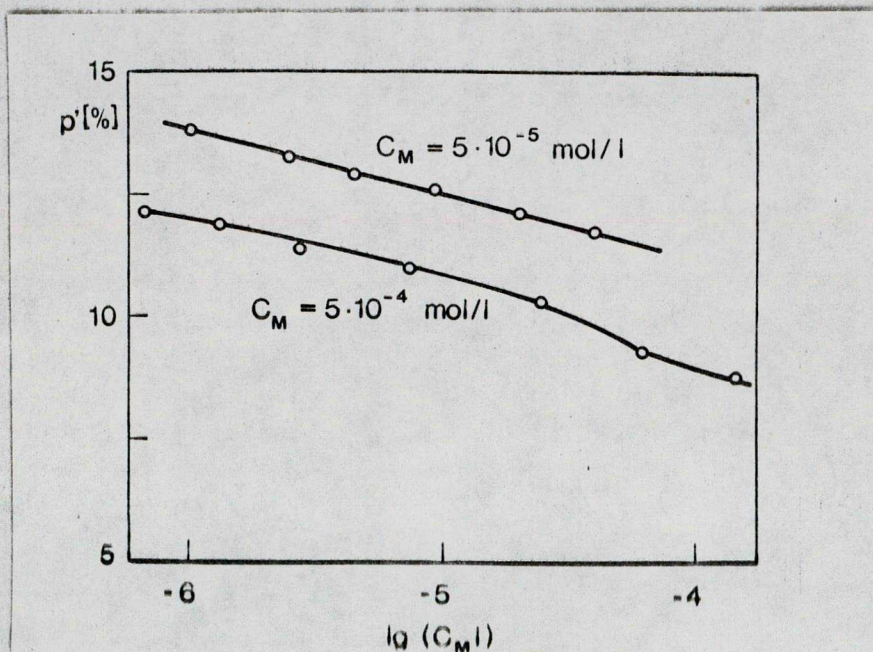
A koncentrációs depolarizáció lényege, az oldott anyag koncentrációjának növekedésével a polarizációfok csökken. A jelenséget először Gaviola és Pringsheim /33/, majd Ljovsin /34/ írta le; elméleti értelmezése azonban sokáig váratott magára.

A táblázatban – Vavilov nyomán /35/ – bemutatjuk, hogyan változik a polárosság mértéke a festék koncentrációjának függvényében.

c [kg/m ³]	4,0·10 ⁻⁵	5,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻³	3,0·10 ⁻³	7,4·10 ⁻³	1,5·10 ⁻²
p [%]	38,5	36,3	37,3	36,0	34,0	34,0
	4,0·10 ⁻²	5,7·10 ⁻¹	8,2·10 ⁻¹	1,5·10 ⁰	3,6·10 ⁰	9,0·10 ⁰
	32,0	18,7	15,3	11,1	5,2	1,5
						0,2

I. táblázat: *Glicerinben oldott fluoreszcein koncentrációjának hatása világitásának polárossági mértékére.*

Egy másik példa Budó és munkatársai kísérleti anyaga nyomán /10/: A 3.12. ábrán fluoreszcein oldat polarizációfokának függése látható a koncentráció és a változó l rétegvastagság szorzata logaritmusától. A pontok kísérleti eredmények, a folytonos vonal illesztett görbe.



3.12. ábra

A grafikonokon jól látható, hogy a kisebb koncentrációju, 0,01234 Pas viszkozitású fluoreszcein oldat polarizációfoka határozottan nagyobb, mint a nagyobb koncentrációju, de magasabb viszkozitású /0,01285 Pas/ oldaté. A hőmérséklet mindkét esetben 30 C°, az oldószer viz-glicerín elegy.

Az eredmény meglepő, hiszen a Perrin-Ljovsin formula alapján pozitív iránytangensű egyeneseket várnánk. Mivel az ábrázolt polarizációfok értékek már valódi polarizációfokok, a szekunder fluoreszcencia hatása nem lehet oka az eltérésnek.

A fentiekből következik, hogy az észlelt – koncentrációfüggő – polarizációfok-anomália a ΔV térfogatelemnyi oldatmennyiségben belül lejátszódó, a lumineszkáló

anyag molekuláinak kölcsönhatásán alapuló jelenség következménye.

A jelenség pontos magyarázatához a sugárzás nélküli energiaátadás elméletét kellett kifejleszteni /37/.

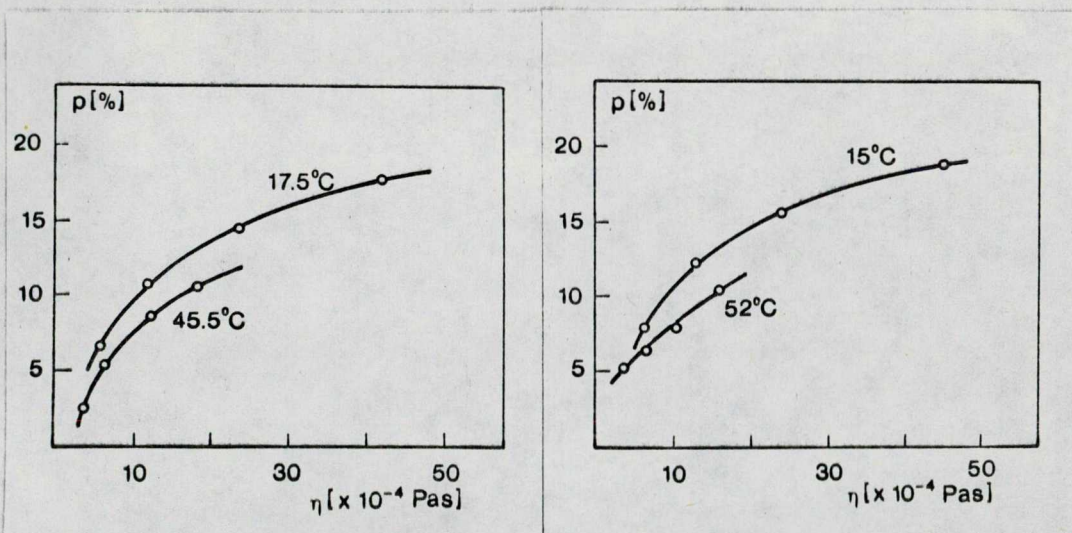
Röviden a következőképpen értelmezhetjük a növekvő koncentráció depolarizáló hatását. Nagy koncentrációju oldatokban, ahol a részecskék elég közel vannak egymáshoz, lehetővé válik, hogy egy gerjesztett A_1 részecske a gerjesztési energiát átadja a szomszédos A_2 gerjesztetlen részecskének még a kisugárzás előtt. Mivel az eredetileg gerjesztett és a gerjesztési energiát átvevő molekulák a térben különböző helyzetűek /oszcillátoraik tengelyei bizonyos szöget zárnak be/, és a kisugárzás végeredményben az oszcillátoroknak egy, a korábbinál rendezetlenebb állapotából valósul meg, a polarizációfok csökken.

A koncentrációs depolarizáció kvantitatív tárgyalásának összefoglalását Szalay /38/ dolgozatában találjuk.

3.3. Hőmérsékleti depolarizáció

Az oldat hőmérsékletének emelkedése a polárösségot részint az oldat viszkozitásának megváltoztatásával befolyásolja /un. indirekt hatás/, létezik másfelől egy sajátos hőmérsékleti effektus is /un. direkt hatás/. A jelenséget már Ljovsin /39/ leírta több hőmérsékleten vizsgálva eritrozín és bengáli vörös polárösségát alkoholhomológokban.

Mérési eredményei azt mutatják /lásd a 3.13.a., b. ábrákat/, hogy – a kis ingadozásokat tartalmazó hőmérsékletértékeket átlagolva – az azonos viszkozitásértékek ellenére a magasabb hőmérsékletű izotermához minden esetben alacsonyabb polarizációfok tartozik. Itt tehát egy új depolarizációt okozó hőmérsékleti effektussal kell számolni.



3.13. ábra: Az a. ábra az eritrosin, a b. ábra a bengáli vörösre vonatkozó mérési eredményeket mutatja.

A növekvő hőmérséklet depolarizáló hatása valószínűleg úgy jut érvényre, hogy a már említett, Jablonski által feltételezett /40/ torziós vibrációk erősödésével a Ljovsin értelmezte /41/ nutációs szögek növekednek. Ennek következtében a polárosság csökken. /A maximális polárosság is, mivel a fenti mozgások hatása a végtelen viszkozitású oldatokban is érvényre jut./

Vizsgálataink során ezzel a jelenséggel nem találkoztunk /festékeinknél az $l/p - T/n$ függvénykapcsolat lineáris volt/, ami vélhetően azzal függ össze, hogy a molekularészek nagyobb valószínűséggel olyan vegyületeknél jönnek rezgésbe, amelyek "tagoltabb" felépítésűek.

3.4. A "hullámhossz" depolarizáció

Ljovsin /39/ és Fröhlich /43/ mutatták ki először, hogy a polarizációfok a gerjesztő fény λ hullámhosszától függ. A $p = f(\lambda)$ függvényt polarizációs szinképnak nevezzük. A valódi polarizációs szinkép kísérleti meghatározásának módszerét Ketskemény és munkatársai /44/ dolgozták ki először. Eredményeik a polarizációs szinkép lépcsős szerkezetét mutatták; az egyes lépcsők elhelyezkedéséből a molekula elektronrendszerére lehet következtetni. Jól értelmezhető kapcsolatot találtak az abszorpciós és a polarizációs spektrumok között.

A polarizációfokot sokáig függetlennek találták a megfigyelő λ' hullámhossztól. Ujabban, a kísérleti feltételek pontosításával /monokromatikus gerjesztés, szélesebb szinképtartomány/ megállapították, hogy a polarizációfok függ λ' -től. A $p = p(\lambda')$ függvény a polarizált szinkép.

A polarizációs és polarizált szinképek – az abszorpciós és az emissziós szinképhez hasonlóan – egy bizonyos frekvenciára nézve tükörszimmetriát mutatnak. Ez a frekvencia az ún. tiszta elektronátmeneti frekvencia, ν_0 . A $h\nu_0$ kvantum elnyelésével, illetve emissziójával történő átmenetet, amelynek során a molekula vibrációs energiája gyakorlatilag változatlan, tiszta elektronátmenetnek nevezzük.

Ezek után a hullámhossz depolarizáció jelensége abban áll, hogy az emisszió polárossága csökken, ha a tükrözési hullámhossztól távolítjuk a gerjesztési és az észlelési hullámhosszot. Előbbit Jablonski szerint kapcsolatba lehet hozni azzal, hogy e frekvenciánál a gerjesztő fény teljes energiája elektrongerjesztésre fordítódik, míg $\nu > \nu_0$ frekvenciával való gerjesztéskor a $h(\nu - \nu_0)$ energiakülönbség magrezgési energiává alakul, amely a fluoreszcenciára képes részecske közvetlen környezetében hőenergia formájában lokális felmelegedésként jelentkezik, és rotációs depolarizációt okoz./45/.

3.5. További depolarizáló tényezők

Egyes szerzők /25/ a Perrin-Ljovsin egyenestől való eltérést vizet tartalmazó oldószer esetén azzal magyarázzák, hogy a víz jelenléte miatti hidratáció következtében a szolvátburok összetétele és nagysága megváltozik. Ez a hatás az egyenestől "pozitív" eltérést jelent két olyan méréssorozat összehasonlításában, amikor ugyanazon oldott anyagot különböző, vizet tartalmazó, illetve vizet nem tartalmazó oldószer veszi körül.

Kawski és munkatársai más depolarizáló effektust észleltek /46/. Megvizsgálták az oldószer dielektromos állandójának hatását a polarizációfok értékekre, poláros vegyületeknél. Megállapították, hogy növekvő dielektromos állandóval a polarizációfok csökken. Ezt azzal magyarázták, hogy a nagyobb dielektromos állandó erősíti a szolvatációs réteg "komponensei" közötti kölcsönhatást, így a szolvatációs réteg kompaktabb lesz, ennek következtében az effektív térfogat csökken. Ez utóbbi a Brown mozgás depolarizáló szerepét növeli.

4. A viszkózus oldatok poláros lumineszcenciájának csillapodási idejére vonatkozó vizsgálatok áttekintése

Régóta ismert az a jelenség, hogy a festékoldatban keletkező parciálisan poláros lumineszcencia-fény különböző rezgésirányu komponenseinek, azaz a korábbi jelöléssel az $I_{||}$ és I_{\perp} intenzitásoknak a csillapodási ideje különbözik egymástól /47/. A különbség a tapasztalat szerint erősen viszkózus oldatoknál bizonyult jelentősnek.

A jelenséget először Jablonski értelmezte /48/. Perrin elméletéből kiindulva megmutatta, hogy a lumineszkáló oldatok depolarizációját befolyásoló folyamatok általában hatással vannak a fluoreszcencia egyes komponensei csillapodásának lefutására is. Ezért az erre vonatkozó elmélet kidolgozásánál felhasználta azokat a feltételeket /49/, amelyeket Perrin is alkalmazott a depolarizáció elméletének kidolgozásakor. Összefoglalva, röviden ezek a következők.

a/ A teljes, minden irányban kisugárzott fluoreszcencia sugárzási teljesítményének csillapodása a $P(t) = P_0 e^{-\gamma t}$ exponenciális folyamatot követi abban az esetben, ha a lumineszcencia közvetlenül az első gerjesztett elektronállapotba való abszorpció átme-

net által keletkezik. t a gerjesztés megszűnte pillanatától eltelt idő, P_0 a fluoreszcencia sugárzási teljesítménye a $t = 0$ időpillanatban, γ pedig annak az időnek a reciproké értéke, amely alatt a $P(t)$ teljesítmény P_0/e értékre csökken, következésképpen $\gamma = 1/\tau$, és így $P(t) = P_0 e^{-t/\tau}$.

Ha a sugárzási teljesítmény időbeli változása exponenciális, akkor a fluoreszkáló minta környezetében mérhető összintenzitás is exponenciálisan csökken. Ez a következőképpen látható be.

Lineárisan poláros, a z tengellyel párhuzamos elektromos vektorú fényrel gerjesztett rendezetlen oszcillátorok halmaza helyettesíthető három, egymásra merőleges*, a koordinátatengelyek irányában felvett oszcillátorral. A gerjesztő fény elektromos vektorával párhuzamos oszcillátor q_z rezgési amplitúdója nyilvánvalóan nagyobb az erre merőleges oszcillátorok q_x , q_y rezgési amplitúdójánál; ez utóbbiak egyenlők. Az oszcillátorok által kibocsátott lumineszcencia-fény teljesítménye a három oszcillátor sugárzási teljesítményének összege, $P = P_z + P_x + P_y = c(q_z^2 + q_x^2 + q_y^2)$. P egy arányossági tényező erejéig meghatározza az xy síkban, a gerjesztő fény elektromos vektorával párhuzamos és merőleges polaroid-állásnál mért $I_{||}$ és I_{\perp} sugárzási intenzitásokat:

$$P_z = c' I_{||}, \quad P_x = c' I_{\perp}, \quad P_y = c' I_{\perp}.$$

*egymás közt inkoherens

Igy P a fenti feltétel miatt a $P = c' I$ alakba írható, tehát, ha P exponenciálisan csökken az időben, akkor I is.

b/ A szolvátburokkal körülvevett lumineszkáló molekulák rotációját a Brown mozgás irányítja. Az egyszerűbb tárgyalásmódban a molekulákat "gömbalakkal" vesszük figyelembe - ez sok esetben nem jelent lényeges korlátozást -, a mélyebb elemzés ellipszoid alakú molekulákra vonatkozik. Ezekből az következik, hogy a lumineszcencia-sugárzási tér egy izotrop közegben a lineárisan poláros gerjesztő fény \vec{E} elektromos vektorára nézve a molekulák forgó mozgásakor is tengelyszimmetrikus marad.

c/ A fluoreszcencia emissziós anizotrópiájának időbeli változása: $r(t) = r_0 e^{-\varphi t}$; r_0 a gerjesztés megszűnte pillanatában az emissziós anizotrópia. Alap- vagy határanizotrópiának nevezzük; az oldószer természetétől és a hőmérséklettől független mennyiség. φ annak az időnek a reciproka értéke, amely alatt az emissziós anizotrópia e -ed részére csökken. Az oldat paramétereivel $\varphi = \nu n/kT$ kapcsolatban van. Reciprokát rotációs relaxációs időnek nevezzük, a következőkben jelölése: τ_{rel} .

τ_{rel} időbeli csökkenésére a fenti egyenlet szigorúan csak gömb alakú molekulák esetén érvényes. Alakja nem változik, ha olyan ellipszoiddal "közelíthető" a

molekula, amelynek fő tengelye főtehetetlenségi tengely és a másik két tengely körüli elfordulás azonos valószínűségű. Ez az általunk vizsgált molekulákra feltételezhető volt. /Az abszorpciós és az emissziós oszcillátorok gyakorlatilag párhuzamosak és az ellipszoid fő tengelyébe esnek./

Ezen feltételek birtokában megadható az I_{\parallel} és I_{\perp} időfüggése és az ezekhez rendelhető τ_{\parallel} és τ_{\perp} csillapodási idő.

I_{\parallel} és I_{\perp} időfüggését dolgozatunkban úgy adjuk meg, hogy a (3.15) egyenlettel definiált, a gerjesztett oszcillátorok nyomponstűrűségét meghatározó $f(\vartheta, t)$ függvényidőintegráljának kiszámítása helyett a (3.17) egyenletek $F(\vartheta)$ függvénye helyére helyettesítjük. Térszögre történő integrálás után a megfelelő intenzitások időfüggést még tartalmaznak:

$$I_{\parallel}(t) = C_1' [5 + e^{-6kTt/\xi} 2(3\cos^2\theta - 1)] e^{-t/\tau} \quad , \quad (4.1.a)$$

$$I_{\perp}(t) = C_1' [5 - e^{-6kTt/\xi} (3\cos^2\theta - 1)] e^{-t/\tau} \quad . \quad (4.1.b)$$

A $\xi = 6v\eta$, az $r_0 = \frac{1}{5}(3\cos^2\theta - 1)$ helyettesítése és azonos átalakítás után:

$$I_{\parallel}(t) = 10C_1' (1 + 2r_0 e^{-kTt/v\eta}) e^{-t/\tau} \quad , \quad (4.2.a)$$

$$I_{\perp}(t) = 10C_1' (1 - r_0 e^{-kTt/v\eta}) e^{-t/\tau} \quad . \quad (4.2.b)$$

Figyelembe véve a/ és c/ feltételt:

$$I_{||}(t) = \frac{1}{3}I(t)(1 + 2r(t)) \quad , \quad (4.3.a)$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{1}{3}I(t)(1 - r(t)) \quad , \quad (4.3.b)$$

azaz

$$I_{||}(t) = \frac{1}{3}I_0 (1 + 2r_0 e^{-\varphi t})e^{-\gamma t} \quad , \quad (4.4.a)$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{1}{3}I_0 (1 - r_0 e^{-\varphi t})e^{-\gamma t} \quad . \quad (4.4.b)$$

Látható, hogy a két intenzitás időfüggése nem egy, hanem két exponenciális függvény összegeként írható fel, s hogy a két csillapodás különböző.

Az az emissziós anizotrópia, amelyet stacionárius gerjesztéskor figyelünk meg az $r(t)$ -nek időbeli középértéke:

$$\bar{r} = \frac{\int_0^{\infty} I_{||} dt - \int_0^{\infty} I_{\perp} dt}{\int_0^{\infty} I dt} \quad . \quad (4.5)$$

Elvégezve az integrálást:

$$\bar{r} = r_0 \frac{\gamma}{\gamma + \varphi} \quad . \quad (4.6)$$

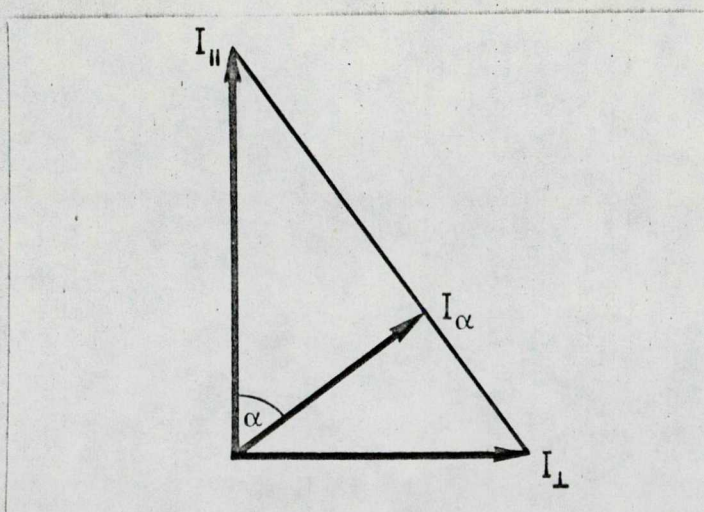
Ennek felhasználásával $I_{||}(t)$ és $I_{\perp}(t)$ alakja a következő:

$$I_{||}(t) = \frac{1}{3}I_0 (e^{-\gamma t} + 2r_0 e^{-\gamma r_0 t / \bar{r}}) \quad , \quad (4.7.a)$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{1}{3} I_0 (e^{-\gamma t} + r_0 e^{-\gamma r_0 t / \bar{r}}) \quad (4.7.b)$$

Jablonski kidolgozott egy módszert [50], amelynek alapján megmérhető egy olyan I_{α} lumineszcencia komponens csillapodása, amely követi az egyszeres exponenciális törvényt, a hozzárendelhető csillapodási idő pedig megegyezik a teljes emittált lumineszcencia-fény csillapodásához tartozó τ -val. Polarizált gerjesztésnél a lumineszcencia-fényből ez a komponens polarizátorral választható ki.

Általánosan, az I_{\parallel} -sal α szöget bezáró irányban mérhető intenzitás-komponens az alábbi ábra szerint:



$$I_{\alpha} = I_{\parallel} \cos^2 \alpha + I_{\perp} \sin^2 \alpha \quad .$$

I_{α} időfüggése a (4.7) egyenletek felhasználásával:

$$I_{\alpha} = \frac{1}{3} I_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{3} I_0 r_0 e^{-\gamma r_0 t / \bar{r}} (2 \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) \quad .$$

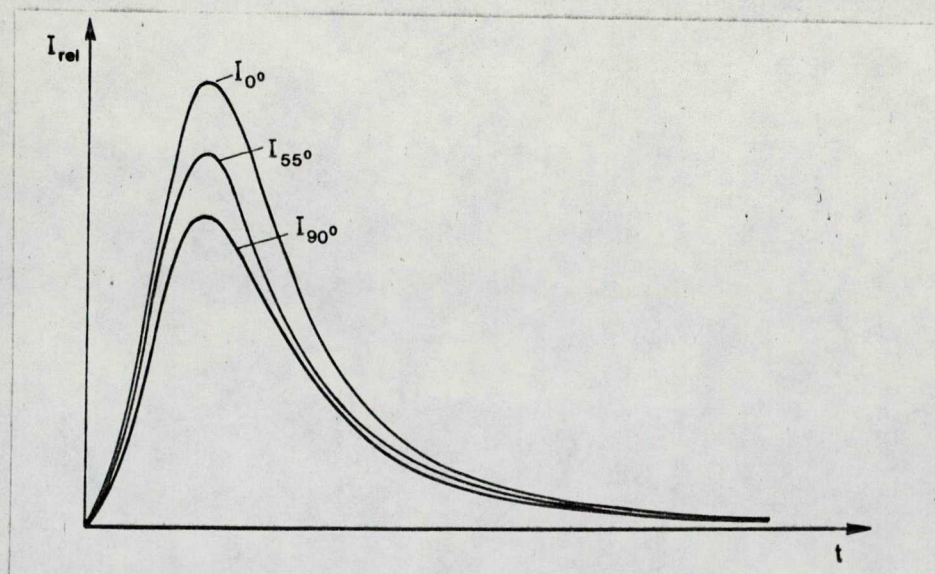
A második tag $\alpha = 54^\circ 45' \approx 55^\circ$ -nál eltűnik, így

$$I_{55^\circ} = \frac{1}{3} I_0 e^{-\gamma t} \quad (4.8)$$

Mivel I_{\parallel} és I_{\perp} alatt a lumineszcencia-fény azon komponenseit értettük, amelyek a lineárisan poláros gerjesztő fény elektromos vektorával 0 , illetve 90° -os szöget zár be, a továbbiakban használjuk rendre az I_{0° és az I_{90° jelölést.

Ábrázoljuk egyetlen koordinátarendszerben a (4.7) és (4.8) egyenletekkel meghatározott intenzitásokat.

/4.2. ábra/.



4.2. ábra

A különböző rezgésirányokhoz rendelhető csillapodási idők definíció szerint:

$$\tau_{0^\circ} = \frac{\int_0^\infty t I_{0^\circ} dt}{\int_0^\infty I_{0^\circ} dt} = \tau \frac{1 + 2\bar{r}^2/r_0}{1 + 2\bar{r}} \quad (4.9)$$

$$\tau_{55^\circ} = \frac{\int_0^\infty t I dt}{\int_0^\infty I dt} = \tau \quad (4.10)$$

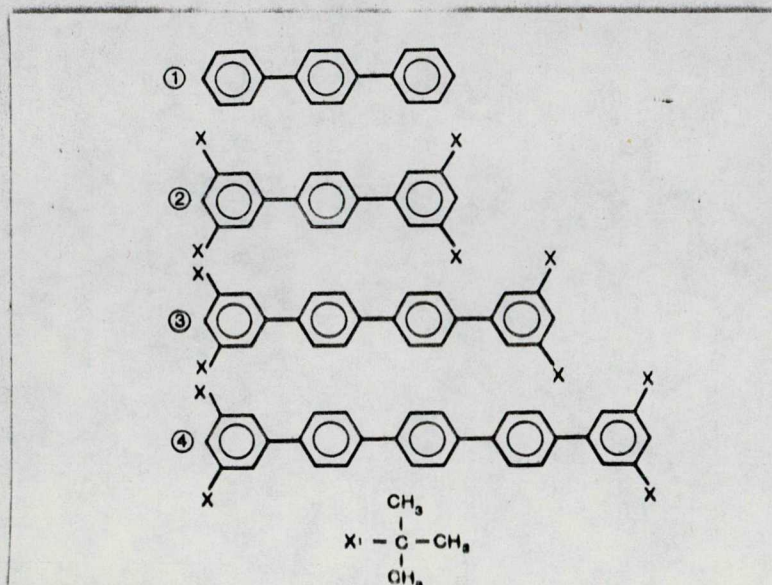
$$\tau_{90^\circ} = \frac{\int_0^\infty t I_{90^\circ} dt}{\int_0^\infty I_{90^\circ} dt} = \tau \frac{1 - \bar{r}^2 / r_0}{1 - \bar{r}} \quad (4.11)$$

A csillapodási idők kifejezéseiből látható a feltétlen különbözőség. A numerikus behelyettesítés pedig igazolja, hogy a különböző polarizátor-állásnál mért csillapodási idők annál jobban eltérnek egymástól, minél nagyobbak az emissziós anizotrópia, illetve az emissziós határanizotrópia értékei. Ez utóbbiak adott körülmények között valóban "viszkozitásarányosak".

5. Az alkalmazott mérési eljárások; kísérleti eredmények

5.1. A vizsgált anyagok

A vizsgált vegyületek fenil-származékok, szerkezeti képletüket az 5.1. ábra mutatja.



5.1. ábra

① para-terfenil, ② 3,5,3'',5''-tetra-tercier-butil-para-terfenil, ③ 3,5,3''',5'''-tetra-tercier-butil-para-kvaterfenil és ④ 3,5,3''''',5''''-tetra-tercier-butil-para-kvinkvifenil. A para-terfenil Merck-gyártmány, a ②-④ vegyületeket a Göttingeni Egyetem Szerves Kémiai intézetében állították elő, tisztításukat is ott végezték. Oldószerként az általános fluoreszcencia-jellemzők meghatározásához Reanal gyártmányu, a.lt. minőségű ciklohexánt, a polarizációfok és a csillapodási idő méréseknél /hogya azok pontosabban mérhetőek legyenek/ ciklohexán és paraffinolaj különböző összetételű elegyét használtuk.

Az oldószerek tisztítása a szokásos módon történt. A ciklohexánt Al_2O_3 -oszlopon szűrtük addig, amíg szennyeződése a festékek vizsgált abszorpciós tartományában 5 % alá nem süllyedt. A paraffint cc. kénsavval kiráztuk, vízzel semleges pH-ig mostuk, majd szilikagélt tartalmazó oszlopra vittük. A műveletet addig ismételtük, amíg a zavaró szennyeződések el nem tűntek.

Az oldószerek a vizsgált hullámhossz-tartományban lumineszcenciát nem mutattak.

Az oldatok koncentrációja – az adott kísérlet céljától függően – $c = 10^{-4}$ – $0,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l között változott. A vegyületek ultraibolya abszorpciós sávjának megfelelően kvarcküvetákat használtunk /HELLMA, supra-sil/.

5.2. Az abszorpciós és az emissziós spektrumok, valamint a kvantumhatásfok meghatározása.

Az abszorpciós spektrumokat OPTON PMQ 3 típusu spektrofotométerrel vettük fel, $l = 1, 0,5$ és $0,2$ cm-es küvetában, az oldatok koncentrációjától függően. A kisebb koncentrációju oldatoknál szélesebb küvetát használtunk, ügyelve arra, hogy a mérési tartományt $-0,2 \leq E \leq 3,7$ optimálisan fedjük le.

Az abszorpciós spektrum meghatározásánál korrekcióra nincsen szükség, a műszeren közvetlenül az E extinkció olvasható le; a mérési bizonytalanság ± 2 %. Mérési hiba a hullámhossz pontatlan beállításából, a szűrő helytelen megválasztásából, a küvetta

szennyezettségéből, valamint abból adódhat, hogy a detektorrendszerbe nemcsak a kívánt, hanem szórt fény is jut.

Az anyagi minőségre jellemző $\epsilon(\lambda)$ moláris dekadikus extinkciós koefficiens a Lambert-Beer-féle törvényből $[E = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot l]$ számolható; értéke a vizsgált tartományban a koncentrációtól nem függött. A ciklohexánban oldott vegyületek abszorpciós spektrumát relatív egységekben az 5.2. ábrán mutatjuk be. A hosszú hullámu abszorpciós sáv maximumához tartozó $\epsilon(\lambda)$ értékeket az I. táblázatban tüntetjük fel.

Az emissziós spektrumokat – valamint a polarizációs fokot, a polarizációs és a polarizált szinképeket – PERKIN-ELMER MPF-44A fluoreszcencia-spektrofotométerrel határoztuk meg. Ezeknél a méréseknél a gerjesztés irányára merőlegesen kilépő lumineszcencia-fény jut a detektorba, ezért, hogy a gerjesztő fény abszorpciója gyenge legyen, célszerű kis koncentrációju oldatokat használni. Az oldatban szóródó fény zavaró hatása megfelelő szűrő alkalmazásával kiküszöbölhető.

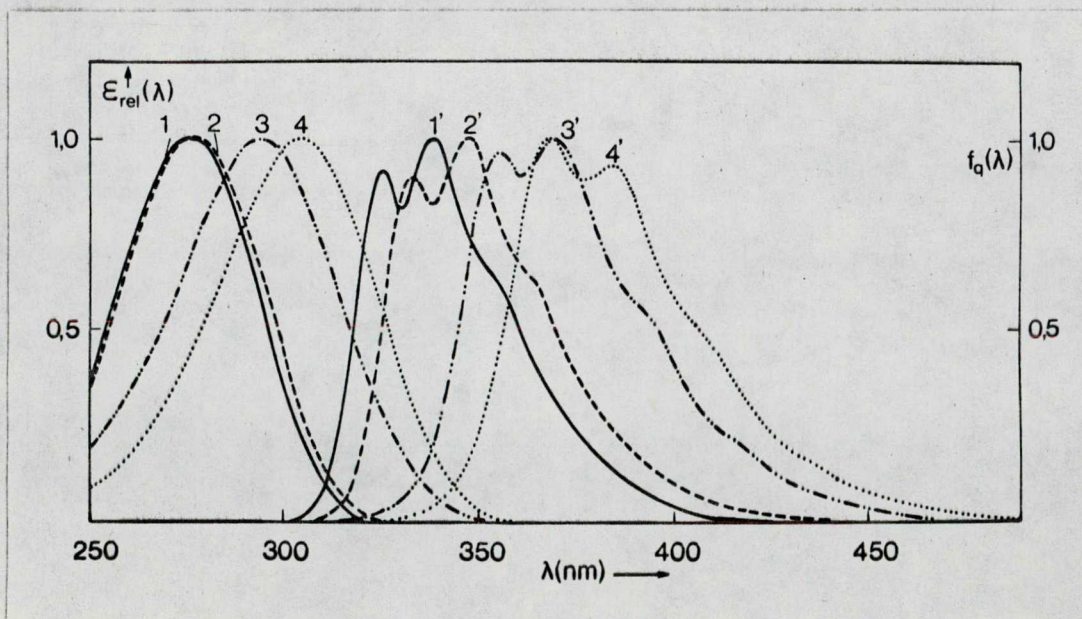
Az X-Y író rögzítette emissziós spektrum un. külső fluoreszcencia spektrum, amit korrigálni kell a fotoelektronsokszorozó és a monokromátor-rendszer hullámhossztól függő, spektrális érzékenységére és az oldatban létrejött reabszorpcióra. Ez utóbbi az általunk választott kísérleti körülmények között $l = 0,5$ cm-es

rétegvastagság, $c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol l^{-1} koncentráció, $\epsilon = 30-60 \cdot 10^3$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ / ... kismértékű volt. A valódi fluoreszcencia spektrumot a mért adatokból a következő összefüggés alapján számítottuk.

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

$I_f(\lambda')$ a közvetlenül mért lumineszcencia-intenzitás, $Q(\lambda')$ a készülék spektrális érzékenysége, $\beta=2,3026 \cdot E$, K pedig normalizációs faktor, értéke 1-re normalálásnál 1. λ' a megfigyelő, λ a gerjesztő hullámhosszat jelöli.

A vizsgált vegyületek ciklohexán oldószerben mért fluoreszcencia spektrumait az 5.2. ábrán mutatjuk be. A gerjesztő hullámhosszat, valamint a fluoreszcencia spektrum maximumához tartozó normált fluoreszcencia kvantum-spektrum értékeket az I. táblázat tartalmazza.



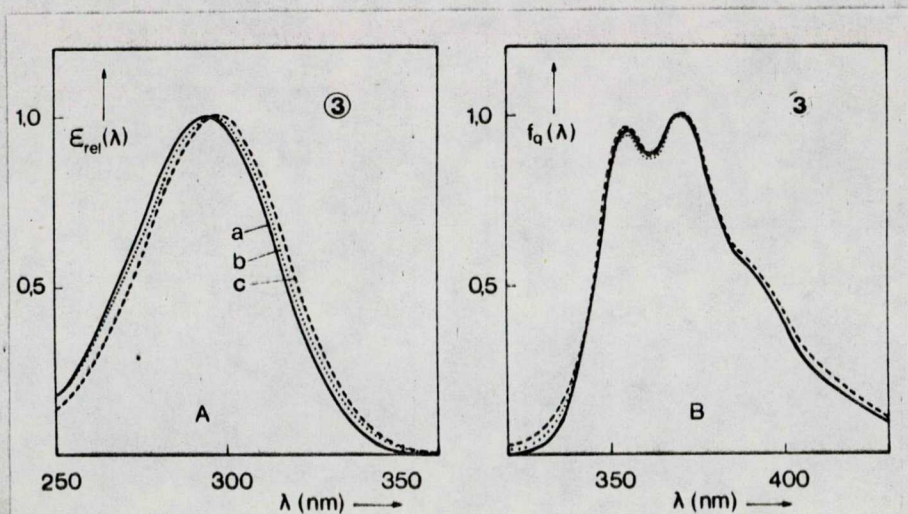
5.2. ábra

Vegy.	$\epsilon(\lambda)_{\max}$ [$10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	λ [nm]	$f_q(\lambda)_{\text{norm.}}$ [nm^{-1}]
①	31,1	280	$2,2 \cdot 10^{-3}$
②	30,1	295	$2,0 \cdot 10^{-3}$
③	40,4	300	$3,3 \cdot 10^{-3}$
④	56,8	305	$1,4 \cdot 10^{-3}$

I. táblázat

A vegyületek abszorpciós és emissziós szinképei igazolják kémiai szerkezetüket. A benzolgyűrűk számának növekedésével a molekulán belül megnő a konjugációban levő elektronok száma, így a molekulák gerjesztése egyre "könnyebb"; az abszorpciós spektrum, következésképpen az emissziós spektrum eltolódik a hosszabb hullámhosszak felé.

A polarizációfok-méréseknél az oldat viszkozitásának növelése céljából oldószerként ciklohexán-paraffinolaj elegyet használtunk. Megvizsgáltuk, milyen változást okoz az abszorpciós és az emissziós szinképekben az oldószer megváltoztatása. Megállapítható, hogy a spektrumok elhelyezkedése nem különbözik, (lásd a 5.3. ábrát/.



5.3. ábra: Példaként a baloldali ábrán a ③ vegyület abszorpciós spektrumait, a jobboldali ábrán fluoreszcencia szinképeit mutatjuk be; a: 0%, b: 25%, c: 50% paraffinolaj tartalmu oldatban, 26 °C-on.

Az abszorpciós és a lumineszcencia spektrumok birtokában meghatároztuk a vegyületek kvantumhatásfokát. A hatásfok mérésénél meg kell adni a kvantumhatásfok értékét és a hatásfokot a gerjesztő fény hullámhossza függvényében.

Az abszolút hatásfok értékeket lényegében a Weber-Teale-féle relativ összehasonlító eljárás alapján határoztuk meg /59/. Standardként Sigma gyártmányu kininszulfát 1 n kénsavas oldatát használtuk, amelynek hatásfoka, $\phi = 0,546$ /51/. Az /59/ alatt hivatkozott dolgozatban részletesen leirt eljárást alkalmazva ϕ az alábbi összefüggés alapján számolható.

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_K} \cdot \frac{f_q(\lambda)_{\text{norm.}, K} \frac{n_x^2}{n_K^2} \epsilon(\lambda)_K}{f_q(\lambda)_{\text{norm.}, x} \frac{n_K^2}{n_x^2} \epsilon(\lambda)_x} \phi_K(\lambda). \quad (5.1)$$

m_x , illetve m_K az $I_f(\lambda') e^{-\beta/2} = f(c)$ függvények meredekségei az ismeretlen hatásfoku vegyületre és a kinin-szulfátra. $I_f(\lambda')$ a mért lumineszcencia-intenzitás, c a vizsgált oldatok koncentrációja. A meredekségek, a megfelelő normált kvantumspektrumok, az n törésmutatók, a gerjesztő hullámhosszhoz tartozó ϵ értékek, valamint a kinin-szulfát hatásfoka ismeretében ϕ_x számolható. Az eredmények a II. táblázatban láthatók; az oldószer ciklohexán.

A kvantumhatásfok-értékeket a vizsgált tartományban – 280–330 nm között – a gerjesztő fény hullámhosszától függetlennek találtuk.

5.3. A szinképekből meghatározható molekuláris jellemzők

a/ Az abszorpciós és az emissziós spektrumok, valamint a relatív kvantumhatásfok-függvény ismeretében meghatározható az S_0-S_1 átmenethez tartozó ν_0 un. tiszta elektronátmeneti frekvencia.

Kiszámítására a Dombi, Ketskemény és Kozma által kidolgozott módszert [52] alkalmaztuk. A Blohincev-féle tükörszimmetria-reláció és a módosított Sztjepanov-összefüggés alapján számolhatók a $\varphi_i(\nu)$ függvények:

$$\varphi_a(\nu) = \epsilon(\nu)\eta(\nu)\nu^{-3} e^{-h\nu/kT} \quad \text{és} \quad (5.2)$$

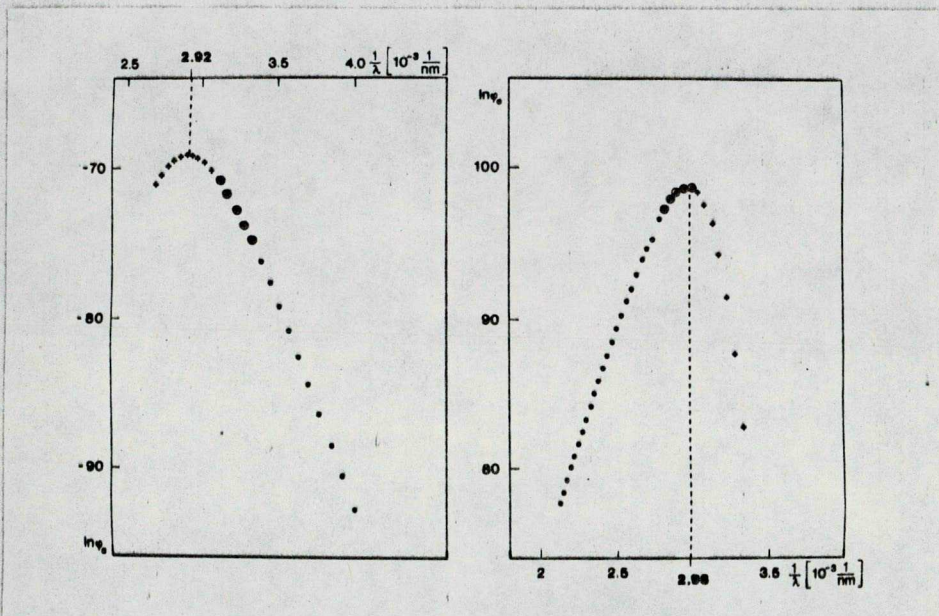
$$\varphi_e(\nu) = f_q(\nu)\nu^{-3} e^{h\nu/2kT}, \quad (5.3)$$

amelyeknek a tiszta elektronátmeneti frekvenciánál szélsőértékük van.

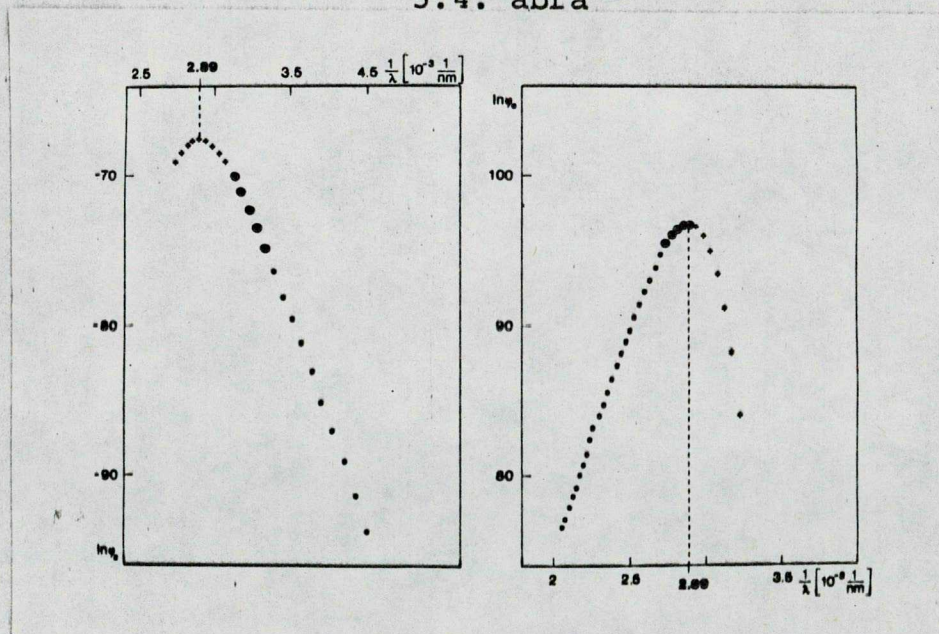
Az előbbieken utaltunk arra, hogy a hatásfok a gerjesztő fény hullámhosszától a vizsgált tartományban nem függ, így a $\varphi_i(\nu)$ -k számításához csak az abszorpciós és az emissziós spektrumokat használtuk.

Az 5.2. ábrán látható, hogy az abszorpciós és az emissziós spektrumok átfedése nagyon kis hullámhossztartományra korlátozódik, következésképpen ν_0 környezetében a mérési bizonytalanság zavarja annak pontos meghatározását. Ezt kiküszöbölendő az $\ln\varphi_i-\nu$ adatpárok legpontosabb értékeire polinomot illesztettünk.

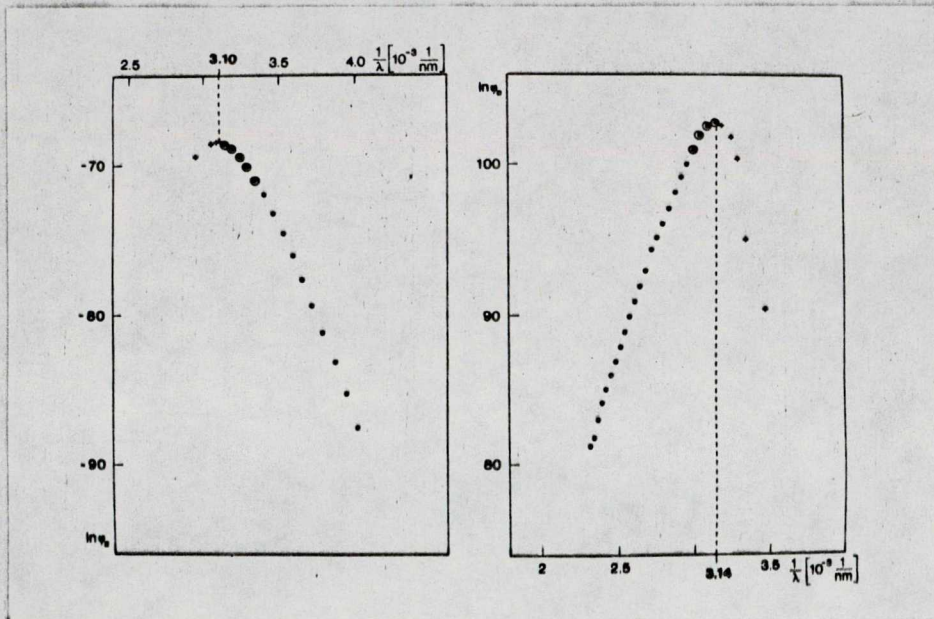
A ③, ④, ② vegyületekre vonatkozó függvények az 5.4., 5.5. és az 5.6. ábrákon láthatók. φ_i -k könnyebb kezelhetősége érdekében logaritmusukat ábráztuk. A polinom meghatározásához felhasznált pontok \odot , a számított értékek + jelöléssel láthatók./



5.4. ábra



5.5. ábra



5.6. ábra

Az elektronátmeneti frekvenciákat a II. táblázat tartalmazza.

Vegy.	$\epsilon(\lambda)$ [$10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	λ' [nm]	Φ	$\nu_{0,a}$ [10^{14} s^{-1}]	$\nu_{0,e}$ [10^{14} s^{-1}]	$\lambda_{0, \text{átl.}}$ [nm]
①	29,1	340	0,81	9,52	9,54	315
②	14,3	400	0,77	9,29	9,41	320
③	38,2	420	0,73	8,75	8,93	339
④	57,5	450	0,84	8,66	8,66	346

II. táblázat

b/ A Strickler-Berg egyenlet:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{2,88 \cdot 10^{-15}}{T} n^2 \frac{\int_0^{\infty} f_Q(\lambda) d\lambda'}{\int_0^{\infty} \lambda^3 f_Q(\lambda) d\lambda'} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda, \quad (5.4)$$

ahol $T = \frac{8\pi \ln 10}{c^2 N_A} c_0^3$; $[N_A] = \text{mol}^{-1}$, $[c_0] = \text{ms}^{-1}$, $[\lambda] = \text{nm}$, $[c] = \text{moll}^{-1}$,

illetve a Förster egyenlet:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{2,88 \cdot 10^6 n^2}{T'} \int_0^{\infty} \left(\frac{2}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{\lambda} \epsilon(\lambda) d\lambda' \quad (5.5)$$

alapján, ahol $T' = TN_A$ - ugyancsak az abszorpció- és a fluoreszcencia-mérések eredményeinek felhasználásával meghatároztuk a vizsgált vegyületek τ_{0S} , ill. τ_{0F} természetes csillapodási idejét /S a Strickler-Berg, F a Förster egyenletre utal/.

A természetes csillapodási időkből a $\tau = \Phi \tau_0$, átl. összefüggés alapján a fluoreszcencia átlagos élettartama (τ) számolható. Eredményeinket a III. táblázat tartalmazza.

Vegy.	$\tau_{0S} [10^{-9} \text{s}]$	$\tau_{0F} [10^{-9} \text{s}]$	$\tau [10^{-9} \text{s}]$	$\Delta\nu [10^{14} \text{s}^{-1}]$
①	-	1,69	1,4	1,205
②	1,47	1,58	1,2	-
③	1,21	1,45	1,0	1,255
④	1,04	1,21	0,95	1,09

III. táblázat

c/ Kiszámítottuk a stokesi eltolódásra jellemző $\Delta\nu = \overline{\nu_a} - \overline{\nu_e}$ frekvenciakülönbséget. Az abszorpció átlagos frekvenciája a

$$\overline{\nu_a} = \frac{c \int \epsilon(\lambda) \lambda^{-3} d\lambda'}{\int \epsilon(\lambda) \lambda^{-2} d\lambda'} \quad (5.6)$$

az emisszió átlagos frekvenciája pedig a

$$\overline{\nu_e} = \frac{c \int f_q(\lambda) \lambda^{-1} d\lambda'}{\int f_q(\lambda) d\lambda'} \quad (5.7)$$

összefüggés alapján számolható. $\Delta\nu$ értékeit lásd a III. táblázatban.

5.4. A polarizációfok mérése, az eredmények értékelése

A polarizációs mérésekhez szintén a Perkin-Elmer-spektrofluorimétert használtuk. A mérés alapelve: a gerjesztő monokromátorból kilépő fény megfelelő állásu polaroid szűrőn halad keresztül, így a mintát vertikális síkban polarizált fény éri. A megfigyelés a gerjesztés irányára merőlegesen történik. Az emittált fény vertikálisan és horizontálisan beállítható, analízátorként szereplő polaroid szűrőn halad át.

A polarizációfok elvileg a vertikális és a horizontális helyzetnek megfelelő $I_{||}$ és I_{\perp} intenzitások-

ból adódik az (1.3) egyenletnek megfelelően. A készülék optikai elemei azonban meghamisítják az eredményeket, emiatt korrigálni kell azokat. A polarizációfok meghatározásához a Cehelnik és munkatársai által kidolgozott /53/ és /54/-ben általánosított korrekciós eljárást alkalmaztuk; ez a következőket veszi figyelembe:

- a gerjesztő fény parciálisan poláros;
- a detektorrendszer érzékenysége a lumineszcenciafény vertikális és horizontális komponenseire különböző;
- a polarizációs szűrők lineárisan poláros fényre vonatkozó transzmissziójának a minimuma keresztezett állásban nem nulla.

A korrekciós formula származtatására és a szükséges paraméterek kísérleti meghatározására itt nem térünk ki; a polarizációfokot adott gerjesztő és megfigyelő hullámhossznál az alábbi formulával számoltuk.

$$p = \frac{(\rho G + 1)x - (\rho + G)}{(1 - \rho G \Psi)x + G \Psi - \rho} \quad (5.8)$$

$\rho = \frac{T_2}{T_1}$, a polarizációs szűrő jellemzésére megadott mennyiség; T_1 , illetve T_2 az elvi transzmissziót jelöli a szűrő polarizációs irányával egyező, illetve az arramerőleges elektromos vektoru lineárisan poláros fényre.

$G = \frac{T_V}{T_H}$, T_V és T_H a vertikális és a horizontális polarizációju fényre vonatkozó detektorérzékenység.

$\Psi = \frac{2}{3} \frac{2F - A}{F + 1} - 1$, F -en keresztül a gerjesztő fény polarizációjára ad felvilágosítást. F a mintára jutó fény polarizációs arányát mutatja, azaz

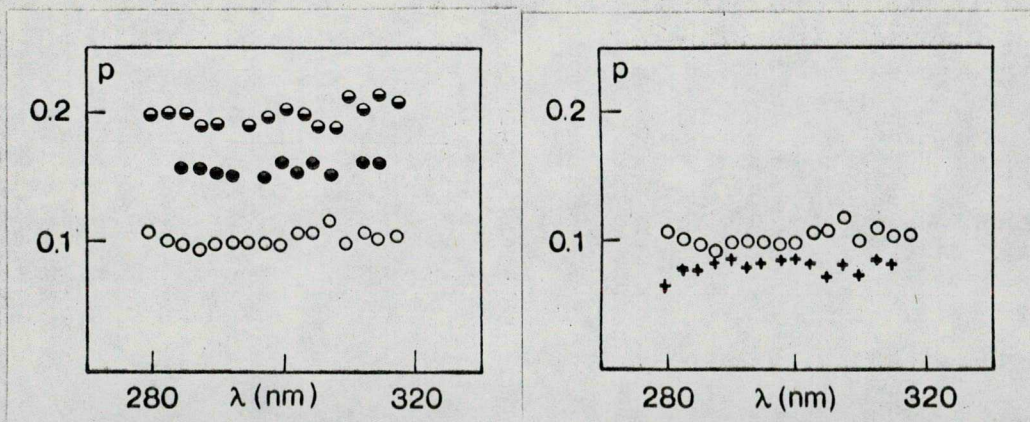
$$F = \frac{S^{V'}}{S^{H'}} = \frac{T_1 S^V}{T_2 S^H} = \frac{1}{\rho} \frac{S^V}{S^H} = \frac{f}{\rho},$$

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

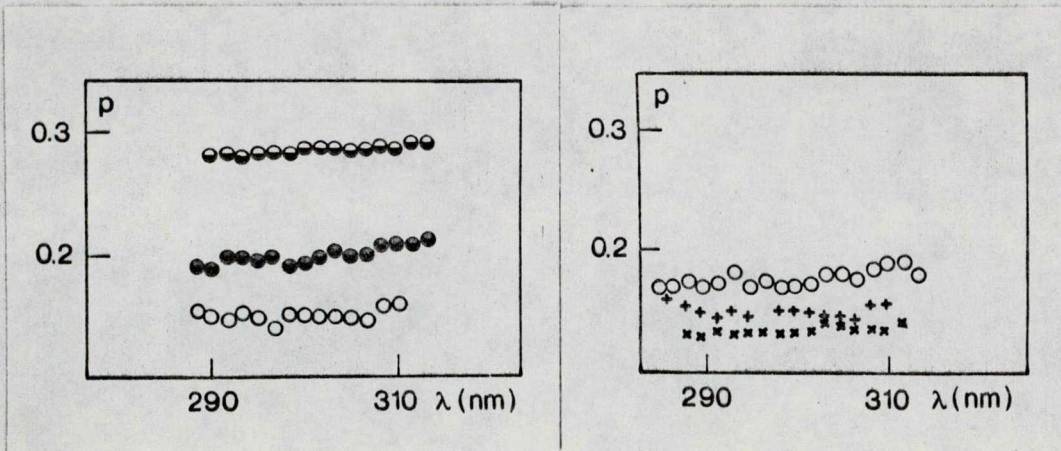
ρ , G és Ψ hitelesítő mérésekkel meghatározható, s így az x ($= I_{||}/I_{\perp}$) mérésével a polarizációfok megadható.

A korrigált p értékek nagyobbak a nem korrigáltaknál. A korrekció elhagyása 30 - 200 %-os hibát okozhat a polarizációfok nagyságától függően.

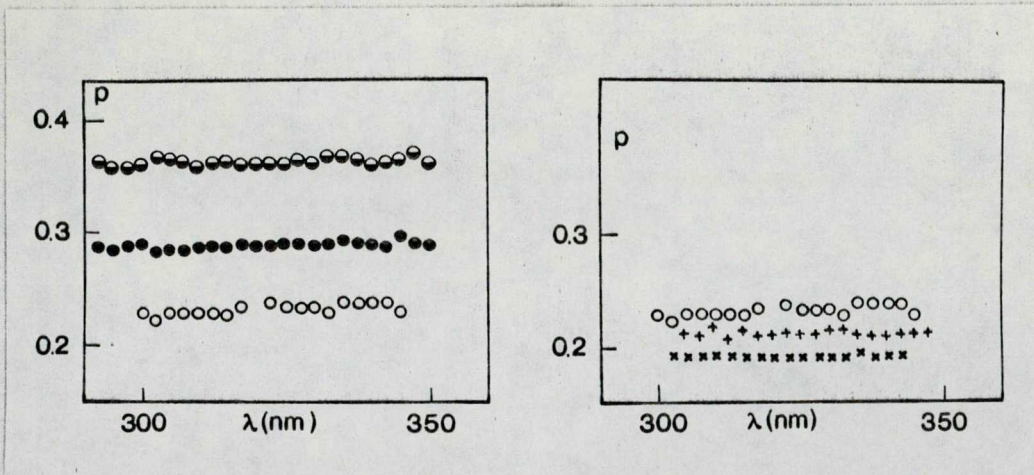
A ②, ③ és ④ vegyületekre vonatkozó polarizációs spektrumok rendre az 5.7., 5.8. és az 5.9. ábrán láthatók.



5.7. ábra: A ② vegyület polarizációs szinképei. A baloldali ábrán 0% /○/, 25% /●/ és 50% /◐/ paraffintartalmu oldószerben, 11,5°C-on; a jobboldali ábrán 11,5 /○/ és 23,6°C-on, ciklohexánban.



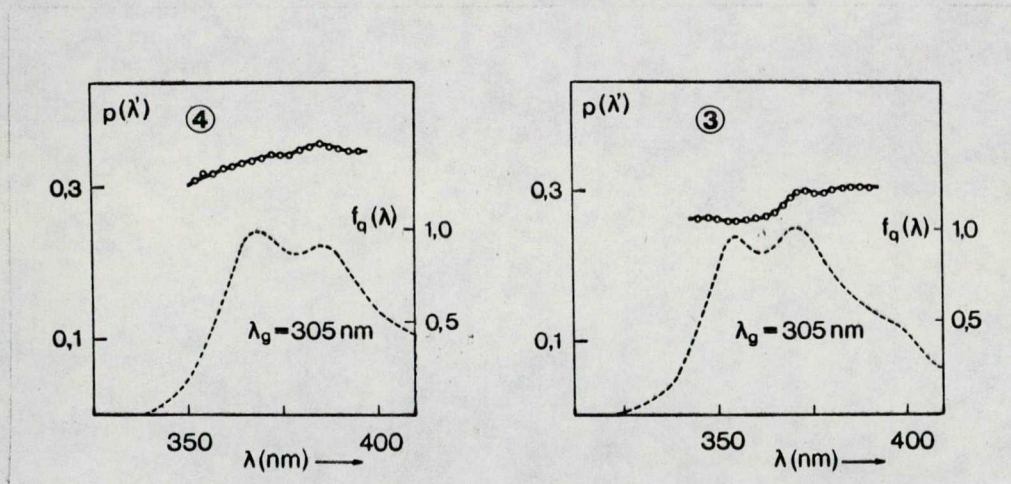
5.8. ábra: A ③ vegyület polarizációs szinképei. A baloldali ábrán 0% /○/, 25% /●/ és 50% /◐/ paraffin-tartalmu oldószerben, 26,5°C-on; a jobboldali ábrán 12,5 /○/, 26,5 /+ / és 37°C-on /×/, ciklohexánban.



5.9. ábra: A ④ vegyület polarizációs szinképei. A baloldali ábrán 0% /○/, 25% /●/ és 50% /◐/ paraffin-tartalmu oldószerben, 10,7°C-on; a jobboldali ábrán 10,7 /○/, 19,3 /+ / és 30,0°C-on /×/, ciklohexánban.

Látható, hogy a polarizációfok gyakorlatilag független a gerjesztő fény hullámhosszától. Ez azt jelenti, hogy az abszorpció és a lumineszcencia oszcillátorai a vizsgált hullámhossztartományban azonos szöveget zárnak be.

A ③ és ④ vegyület polarizált spektrumait az 5.10.a-b. ábra tünteti fel. Érdekes strukturájuk az emissziós szinkép vibrációs szerkezetével való kapcsolatra utal.



5.10.a. ábra

5.10.b. ábra

A polárossági mérésekkel további célunk a határpolarizáció meghatározása volt. Ehhez különböző hőmérséklet /különböző T/η / és a ②, ③ és ④ vegyületeknél különböző oldószerösszetétel mellett mértük a polarizációfok értékét.

10–40°C hőmérséklet- és 1–10 mPas viszkozitástartományban dolgoztunk. A viszkozitást 5 °C-onként Höppler-féle viszkoziméterrel mértük. Értékeinek logaritmusát az $1/T$ függvényében ábrázolva egyenest kapunk; az egyenes meredekségéből a polarizációfok-mérés hőmérsékletére vonatkozó η értékek számolhatók.

Az $1/p - T/\eta$ adatpárok kielégítik a (3.10) Perrin-Ljovsin egyenletet; a rájuk illesztett egyenesek egy-egy vegyület esetében ugyanazt a határpolarizáció-értéket határozzák meg minden vizsgált oldószerösszetelnél /lásd az 5.11., 5.12., 5.13. ábrákat/.

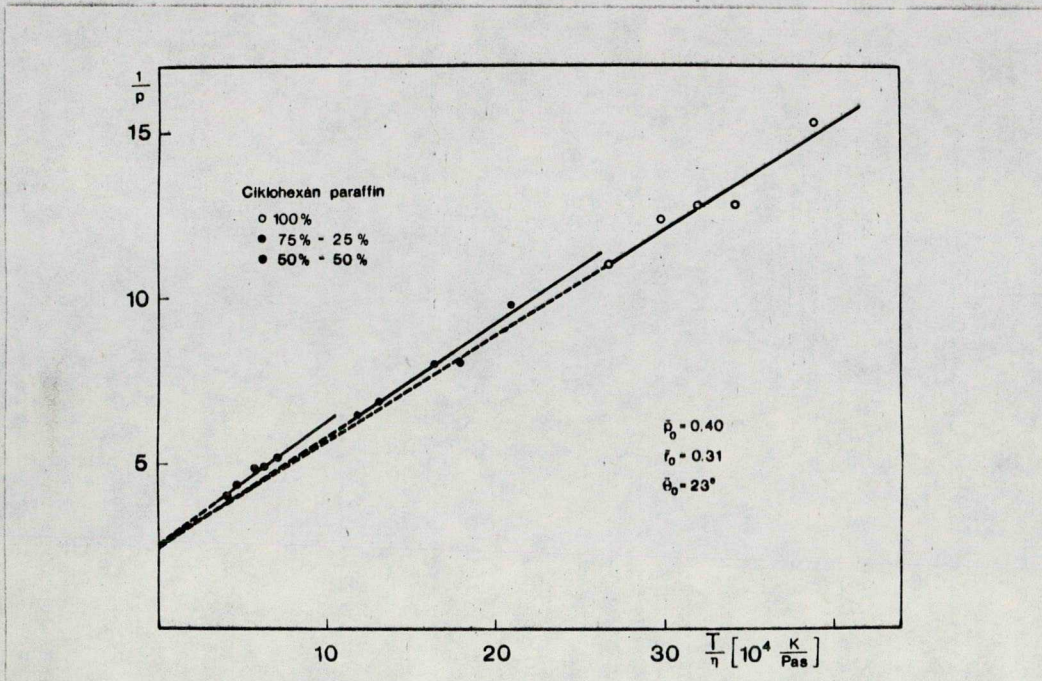
A határpolarizáció-értékekből a 29. oldal (3.13) összefüggése alapján kiszámítottuk az abszorpciós és az emissziós oszcillátorok által bezárt θ szöget. Az eredmények azt jelzik, hogy az oszcillátorok gyakorlatilag párhuzamosak.

A mérés körülményeit meghatározó paramétereket, valamint a számított eredményeket a IV. táblázatban foglaltuk össze. Az ① vegyületet ciklohexánban, a

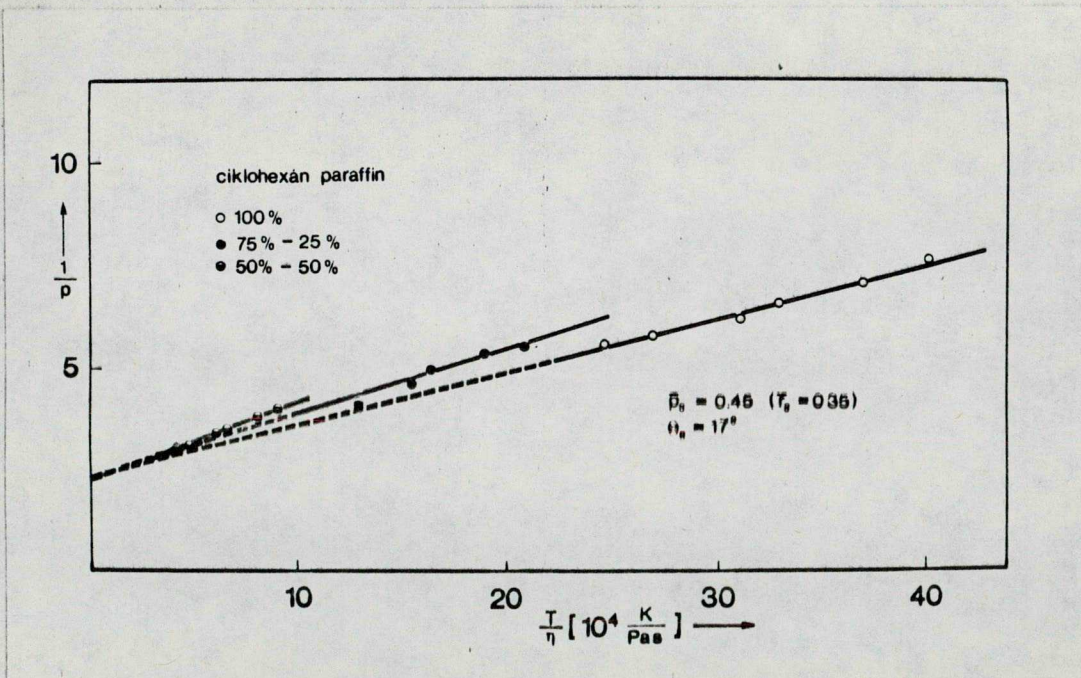
Vegy.	λ [nm]	λ' [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	$\Delta\lambda'$ [nm]	p_0	r_0	θ [°]
①	280	345	5	10	0,44	0,34	18
②	298	345	3	5	0,40	0,31	23
③	305	370	5	1	0,45	0,35	17
④	305, 320	370, 385	5	10	0,47	0,37	12

IV. táblázat

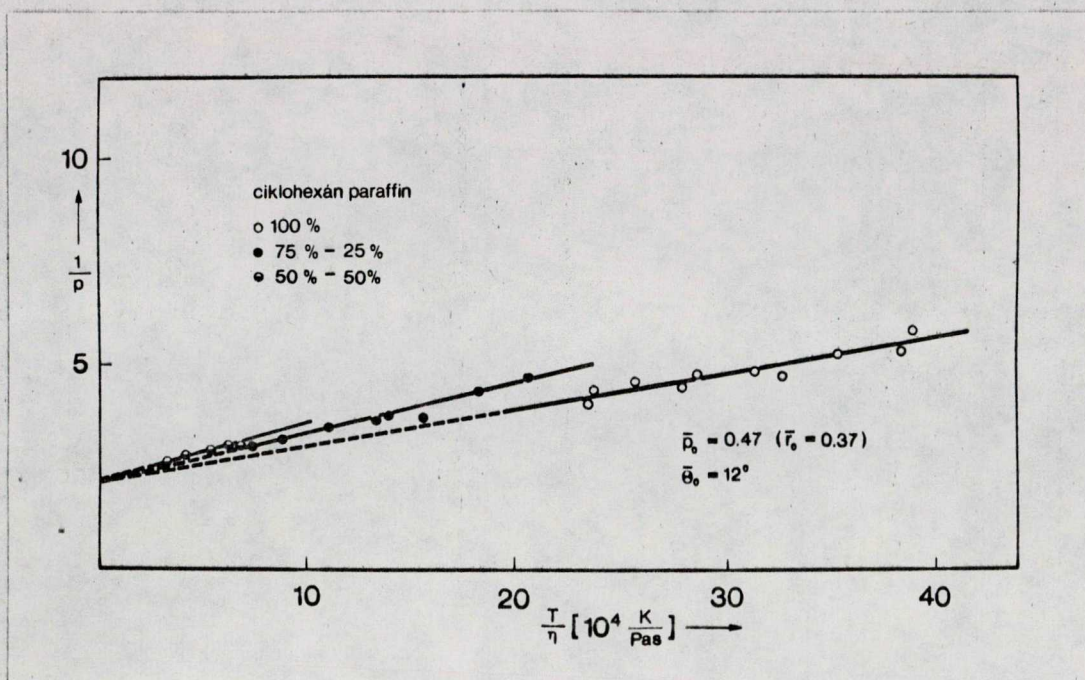
②-④ vegyületeket ciklohexán-paraffin elegyben oldottuk. Az oldatok koncentrációja 10^{-5} mol/l, a kütetta szélessége, $l = 0,3$ cm volt.



5.11 ábra: A ② vegyület polarizációfokának reciproka T/η függvényében.



5.12. ábra: A ③ vegyület polarizációfokának reciproka T/η függvényében.



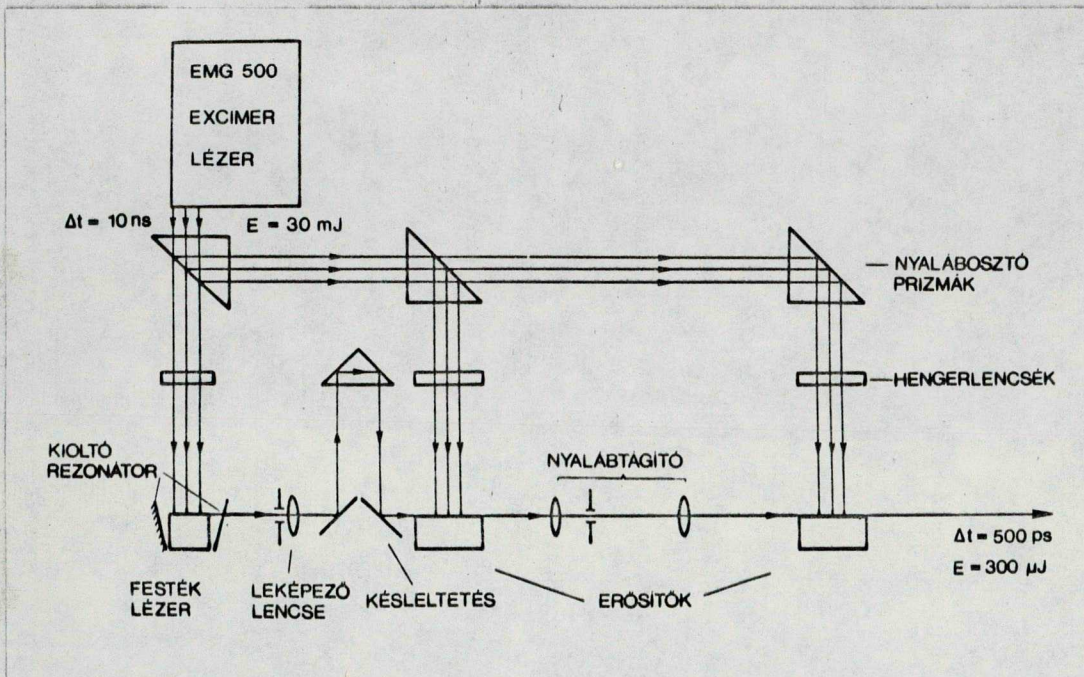
5.13. ábra: A ④ vegyület polarizációjának reciproka T/η függvényében.

Az oldószerösszetétellel változó, különböző meredkségek azt jelzik, hogy a molekulatérfogat, a csillapodási idő, vagy mindkettő változik az oldószer paraffintartalmának növekedésekor. E kérdésre is választ keresve a vizsgálat folytatásaként meghatároztuk a vegyületek csillapodási idejét különböző oldószerekben, szobahőmérsékleten, egy az intézetünkben összeállított szubnanoszekundumos gerjesztő impulzussal üzemelő berendezéssel.

A csillapodási idő mérésekor még egy célt kitűztünk. Ezek a vegyületek erősen poláros lumineszcenciát mutatnak, így érdekesnek tűnt felvenni különböző polarizátorállásnál a lecsengési görbéket.

5.5. A csillapodási idő mérése, a mérések kiértékelése

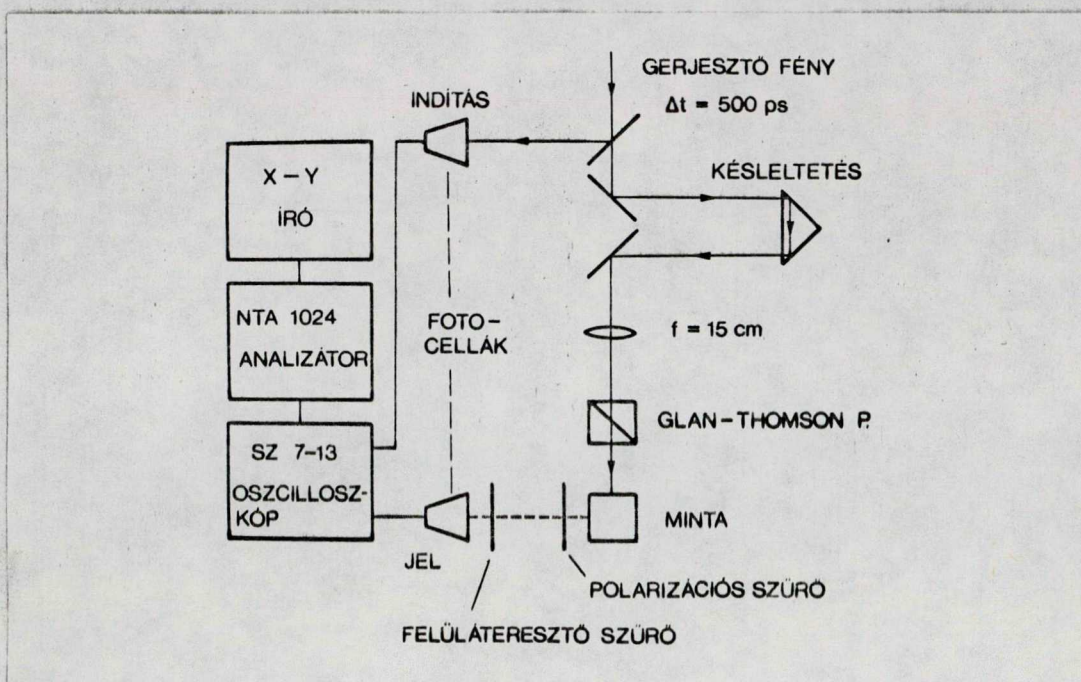
Az ultraibolya gerjesztő impulzusokat excimer lézerrel pumpált paraterfenil-festéklézer állította elő /lásd az 5.14. ábrát/. A berendezés legfontosabb eleme



5.14. ábra: A gerjesztő fényimpulzusokat előállító berendezés.

a kioltott oszcillátor /55, 56/, amely 10 ns-os pumpáló impulzus esetén kb. 300 ps hosszúságú lézerimpulzusokat szolgáltat. Ezeket a rövid, de kis energiájú impulzusokat két erősítő fokozat erősítette. Az így nyert impulzusok időtartama 500 ps, energiája 300 μJ , sávszélessége 2 nm, átlagos hullámhossza 340 nm volt.

A csillapodási idő mérésére használt összeállítás az 5.15. ábrán látható. A gerjesztő fény egyki-

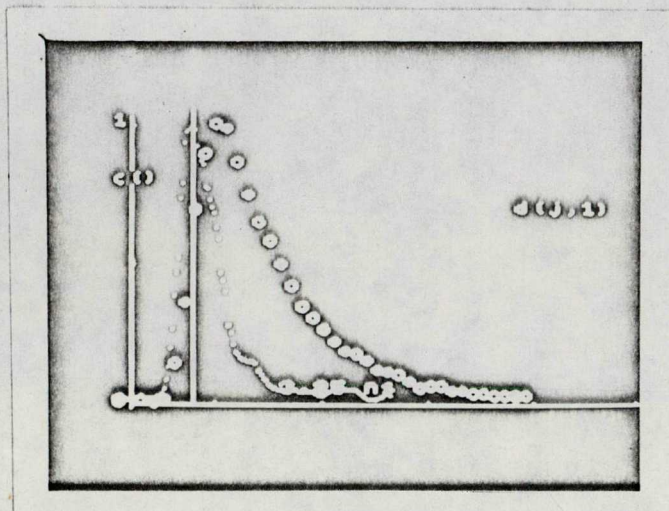


5.15. ábra: A csillapodási idő mérésére használt összedílitás.

csatolt része indította a mintavételező oszcilloszkópot, nagyobb része pedig 100 ns-os késleltetés után egy gyűjtőlencsén és Glan-Thomson-prizmán keresztülhaladva jutott az 1 cm x 1 cm -es kvarcküvetében elhelyezett mintára. Merőleges megfigyelést alkalmaztunk. A lumineszcencia-fényt érzékelő gyors fotodióda előtt polarizációs szűrőt, valamint a gerjesztő fény "kitakarása" érdekében megfelelő szűrőt helyeztünk el. A fotodióda jelét az említett mintavételező oszcilloszkóppal vizsgáltuk; a fotodióda-oszcilloszkóp-rendszer időbeli felbontása 180 ps volt. A sokcsatornás analizátorral többször /5-20 alkalommal/ fölvelt fluoreszcenciaintenzitás- τ

függvényeket átlagolás után X-Y író rögzítette.

A gerjesztő impulzus /... jelölés/ és egy lecsengési görbe /ooo jelölés/ időbeli, relativ elhelyezkedését az alábbi ábra mutatja.



5.16. ábra

Mint látható, a gerjesztő impulzus-függvény félértékszélessége összemérhető az emissziós folyamat lecsengési idejével.

A lecsengési görbét – egyszerű exponenciális csillapodást feltételezve – a

$$c(t) = A \int_0^t K(t - t') e^{-t'/\tau} dt' \quad (5.9)$$

konvolúciós integrálegyenlettel írhatjuk le, ahol τ a csillapodási idő; $K(t)$ a kísérletileg meghatározható készülék-függvény, amely a gerjesztő impulzus alakját és a készülék torzító hatását veszi figyelembe.



A méréskiértékelés feladata τ meghatározása. Ehhez kiszámítottuk az $N(N \approx 100-150)$ adatpárból álló $I_i(t)$ kísérleti és $c(t)$ számított csillapodási görbék átlagos eltérés-négyzetösszegét a τ függvényében; a minimális eltéréshez tartozó τ értéket fogadtuk el valódi csillapodási időnek.

A konvolúciós integrállal történő τ -számítás mellett - az eredmények megbízhatóságának növelése érdekében - Laplace-transzformációval [57] is meghatároztuk a csillapodási időt.

A csillapodási görbe Laplace-transzformáltját jelölje $d(s)$, a gerjesztő impulzusét $k(s)$. Definíció szerint:

$$d(s) = L\{I_i(t)\} = \int_0^{\infty} I_i(t) e^{-st} dt, \quad (5.10)$$

$$k(s) = L\{K(t)\} = \int_0^{\infty} K(t) e^{-st} dt, \quad (5.11)$$

ahol $s \gg 0$.

Feltéve, hogy a valódi lecsengés $Ae^{-t/\tau}$ alakú, és felhasználva azt, hogy a Laplace-transzformáció lineáris operátor, az (5.9) konvolúciós integrál a

$$d(s) = k(s) \cdot L\{Ae^{-t/\tau}\} \quad (5.12)$$

alakba írható.

Az exponenciális függvény Laplace-transzformáltja:

$$L\{Ae^{-t/\tau}\} = \frac{A}{s + 1/\tau} \quad , \quad \text{igy:}$$

$$\frac{d(s)}{k(s)} = \frac{A}{s + 1/\tau} \quad . \quad (5.13)$$

Ha a csillapodási görbe és a gerjesztési függvény egymáshoz képest $\Delta t = e$ idővel eltolódik, akkor (5.13) helyett a következő összefüggés írható fel $d(s)$ és a $k(s)$ Laplace-transzformáltjai között:

$$\frac{d(s)e^{-es}}{k(s)} = \frac{A}{s + 1/\tau} \quad . \quad (5.14)$$

Átrendezve (5.14)-et:

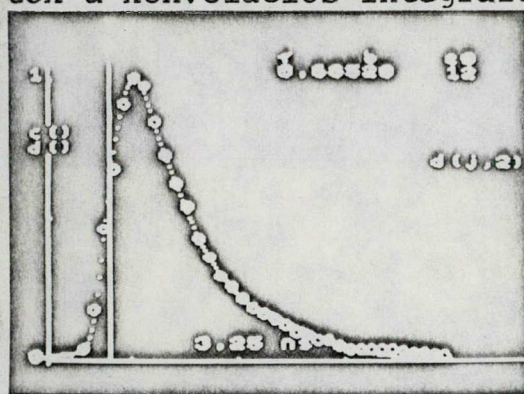
$$\frac{k(s)}{d(s)e^{-es}} = \frac{1}{A}s + \frac{1}{A\tau} \quad . \quad (5.15)$$

Az egyenlet három ismeretlent tartalmaz, A -t, τ -t és e -t, ezért τ számításakor a következőképpen jártunk el. Különböző e -k mellett meghatároztuk a $k(s)/d(s)e^{-es}$ értékeit s függvényében. Belátható, hogy ezek az értékek a megfelelő e -nél egy egyenest határoznak meg; az egyenes tengelymetszete $1/A\tau$, meredeksége A . Ez utóbbiakból τ számolható.

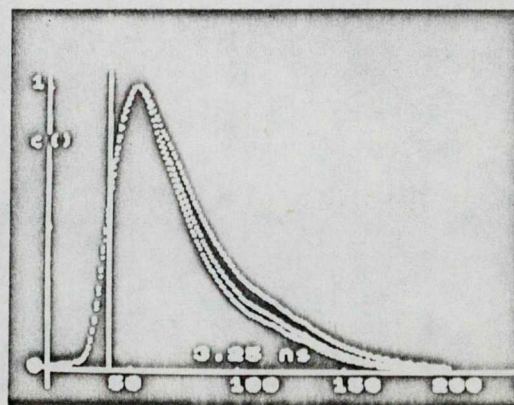
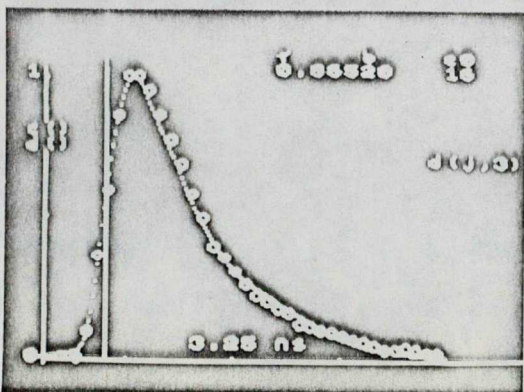
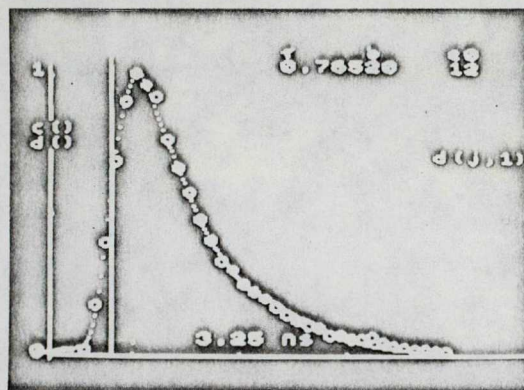
A csillapodási görbéket a gerjesztő fény elektromos vektorával párhuzamos $/0^\circ/$, arra merőleges $/90^\circ/$ és azzal 55° -ot bezáró polaroidállásnál vettük fel. A megfelelő fluoreszcenciaintenzitásokat a(4.7) és (4.8)

egyenletek írják le. A formuláknak megfelelően mérhető különbség adódott a τ -k értékében /lásd az 5.17.b. és az 5.18.b. ábrákat/.

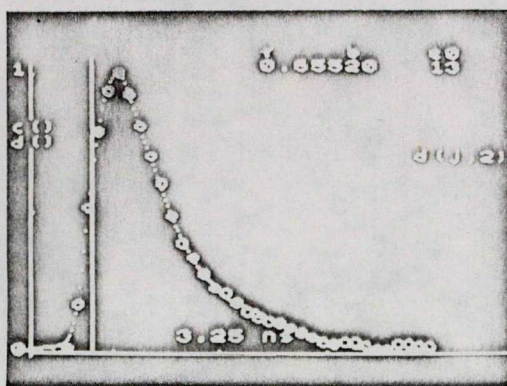
Példaként az 5.17.a. és az 5.18.a. ábrákon bemutattunk két méréssorozathoz tartozó, különböző polaroid-állásnál felvett lecsengési görbéket /ooo jelölés/ és a hozzájuk tartozó konvolúciós integrálokat /... jelölés/. Az 5.17.b. és az 5.18.b. ábrákon kiemelve láthatók a konvolúciós integrálok.



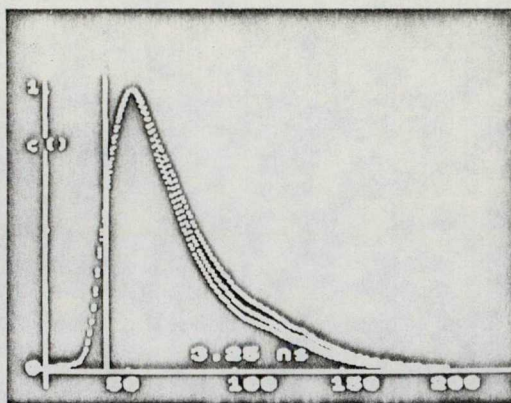
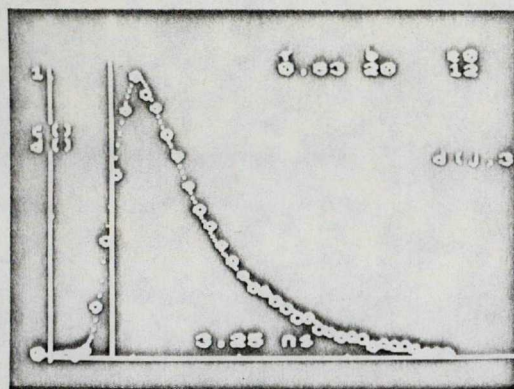
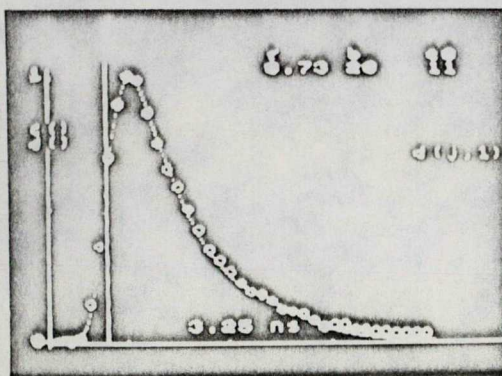
5.17.a. ábra: A ③ vegyület 50% paraffin-50% ciklohexán oldószerben felvett lecsengési görbéi és a számított konvolúciós integrálok 0, 55 és 90°-os polarizátorállásnál.



5.17.b. ábra

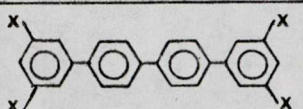
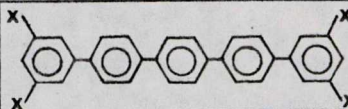


5.18.a. ábra: A ④ vegyület 25% paraffin-75% ciklohexán oldószerben felvett lecsengési görbéi és a számított konvolúciós integrálok 0, 55 és 90°-os polarizátorállásnál.

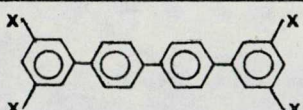
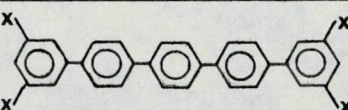


5.18.b. ábra

A kétféle eljárással számított τ -k a hibahatáron belüli, jó egyezést mutatnak /lásd az V. táblázatot/. Az átlagértékeket a VI. táblázat tartalmazza. Az 1 és 2 vegyületek csillapodási időit nem mértük meg, a gerjesztő impulzusok hullámhossza /340 nm/ ugyanis kívül esik e vegyületek abszorpciós sávján /lásd az 5.2. ábrát/.

Vegyület				
	konv. eljárás	Laplace-transzf.	konv. eljárás	Laplace-transzf.
Ciklohexán	<u>0,73</u>	1,00	<u>0,71</u>	<u>0,65</u>
75% ciklohex. 25% paraffin	<u>0,73</u>	<u>0,86</u>	<u>0,82</u>	0,79
50% ciklohex. 50% paraffin	<u>0,84</u>	0,77	<u>0,95</u>	<u>0,93</u>

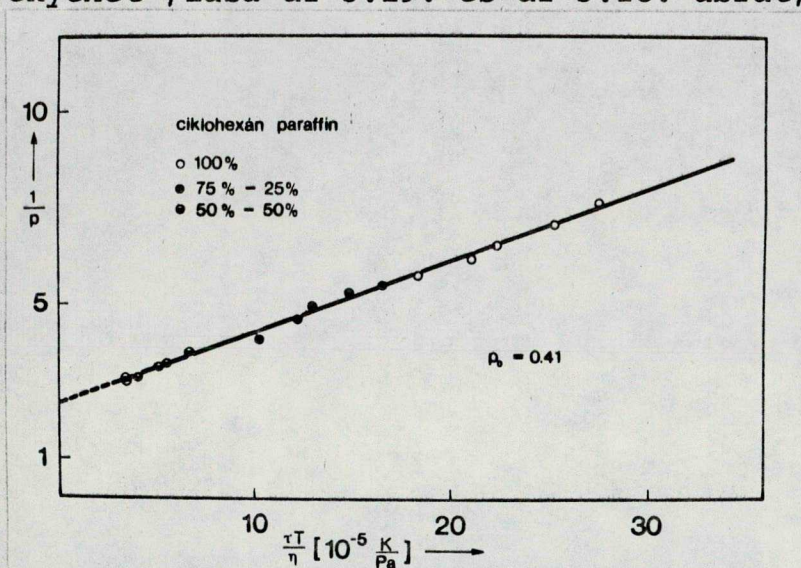
V. táblázat: Táblázatunk az 55°-os polaroidálláshoz tartozó csillapodási időket [ns] tartalmazza.

Vegyület						
	τ_{0° [ns]	τ_{55° [ns]	τ_{90° [ns]	τ_{0° [ns]	τ_{55° [ns]	τ_{90° [ns]
Ciklohexán	0,62	0,73	0,88	0,56	0,68	0,82
75% ciklohex. 25% paraffin	0,66	0,79	0,90	0,72	0,82	0,92
50% ciklohex. 50% paraffin	0,63	0,84	0,87	0,72	0,94	0,99

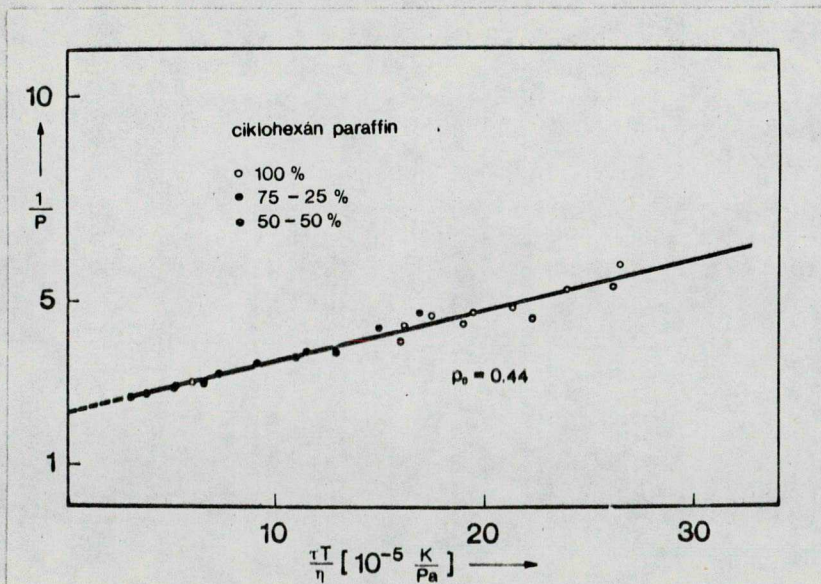
VI. táblázat

5.6. A polarizációfok és a csillapodási idő alapján számítható molekuláris jellemzők

Az 55°-os polaroidállásnál mért valódi csillapodási idők ismeretében újraértékeltek a polarizációfok-mérések eredményeit. Ábrázoltuk az $1/p - \tau T/\eta$ függvényeket /lásd az 5.19. és az 5.20. ábrát/.



5.19. ábra: A (3) vegyület polarizációfokának reciproka $\tau T/\eta$ függvényében.



5.20. ábra: A (4) vegyület polarizációfokának reciproka $\tau T/\eta$ függvényében.

A különböző oldószer-összetételnél kapott pontok ebben az esetben már egy egyenesre illeszkednek.

Az egyenesek alapján meghatározott $1/p_0$, ill. p_0 értékeit, valamint az egyenes m meredekségét a VII. táblázat tartalmazza. A meredekségből számolható a szolvátburokkal körülvelt - első közelítésben gömb alakú - molekula $v = v_G$ térfogata a (3.10) Perrin-Ljovsin egyenletből következő $m = k/v (1/p_0 - 1/3)$ összefüggés alapján.

Eredményeink szerint ez az oldószer-összetételtől független, összhangban azzal, hogy mind az oldott molekula, mind az oldószer apoláros.

A v_G térfogatok ismeretében megadhatók az - ugyancsak gömbalakra vonatkozó - τ_{rel} , rotációs relaxációs idők; $\tau_{rel} = v_G n/kT$ /lásd a VII. táblázatot/.

τ_{rel} reciprokai, a φ rotációs relaxációs együtthatók mint ismeretes az r anizotrópia időbeli változását határozzák meg; ezen keresztül hatnak a fluoreszcencia csillapodására, a (4.4) egyenletek által meghatározott módon. Várható, hogy φ kicsiny értékeinél az 55° -os és 90° -os polaroidállásnál mért csillapodási idők közel egyenlők, egyébként a τ -k közötti eltérés jelentős. Eredményeink ezt igazolni látszanak /vesd össze a VI. táblázat τ és a VII. táblázat φ értékeit/.

τ_{rel} értékeit a 0° -os és a 90° -os polaroidállásnál kapott csillapodási görbékből közvetlenül is meghatároztuk: az (5.9) konvolúciós integrálegyenletben a lecsengési görbe időfüggését rendre a (4.4.a), (4.4.b) egyenletekkel helyettesítettük. Az eredmények τ_{rel}' jelöléssel a VII. táblázatban láthatók.

Meghatároztuk τ_{55° értékét közvetve, τ_{0° és τ_{90° értékeiből is /58,60/. A mért és a számított csillapodási idők közötti eltérés 5%-on belül van. A számított τ_{55° -ok a VII. táblázatban találhatóak.

Vegy.	Oldószer	l/p_0	p_0	m [$10^5 \frac{Pa}{K}$]	v_G [$10^{-27} m^3$]	τ_{rel} [ns]	φ [ns^{-1}]	τ_{rel}' [ns]	$\tau_{55^\circ_{sz}}$ [ns]
③	Ciklohex.					0,34	2,9	1,0	0,76
	75%-25%	2,4 $\pm 0,6$	0,41	0,19 $\pm 0,05$	1,54	0,68	1,5	0,6	0,83
	50%-50%					1,68	0,6	-	0,79
④	Ciklohex.					0,48	2,1	0,7	0,74
	75%-25%	2,3 $\pm 0,2$	0,44	0,12 $\pm 0,02$	2,16	1,42	0,7	1,6	0,77
	50%-50%					2,89	0,35	2,1	0,89

VII. táblázat

Az általunk vizsgált molekulák esetében vélelmezhető, hogy – még a szolvátburok "szférizáló" hatását figyelembe véve is – a rotációs mozgás szempontjából jobban helyettesíthetők olyan forgási ellipszoiddal, amelynek szimmetriatengelye a molekula hossz tengelye.

A továbbiakban célunk a tengelyarány meghatározása, s ezzel annak eldöntése, hogy általános érvényűek-e Kawskinak a hosszú molekulák rotációs depolarizációjára tett feltevései.

θ értékeiből az abszorpciós és az emissziós oszcillátorok párhuzamos elhelyezkedésére következtettünk, ez utóbbiból pedig arra, hogy az oszcillátorok a molekula szimmetriatengelyében helyezkednek el. Így Manning szerint a (3.23) "lineáris" polarizációs egyenlet érvényes, amelynek alapján $v = 3\phi/4v_G$; v a forgási ellipszoid térfogata, $\phi = \phi_x = \phi_y$ pedig a tengelyarányok eléggé bonyolult, /28/-ban megadott függvénye.

Ha az \underline{a} nagytengely legalább négyszerese a \underline{b} kistengelynek – ezt a molekula szerkezeti képlete alapján feltételeztük –, akkor egyszerűsödik ϕ kifejezése; $\phi = [-2 + 2\ln(4/\gamma^2)]/\gamma^2$, ahol $\gamma = b/a$, tengelyarány.

Az 5.19. és az 5.20. ábrán látható grafikonok meredekségei alapján a $\phi/v = m'$ hányadosok számolhatók.

/Az értékek a VIII. táblázatban szerepelnek./

ϕ/v -re fennáll:

$$\frac{\phi}{v} = \frac{[2\ln(4/\gamma^2) - 2]\gamma^2}{\frac{4}{3}\pi ab^2} = m' .$$

= b/a helyettesítés után:

$$a^3 = \frac{\ln(4/\gamma^2) - 1}{\frac{2}{3}\pi m'}$$

Különböző tengelyarányok mellett kiszámítottuk a , majd b értékeit mindkét vegyületnél, s az azonos kis-tengelyt eredményező tengelyarányt fogadtuk el γ -ként. A ③ vegyületnél $\gamma = 1/8$, a ④ vegyületnél $\gamma = 1/9$ adódott.

a és b ismeretében meghatároztuk az ellipszoid v térfogatát, ez utóbbi segítségével pedig az ellipszoid alakra vonatkozó τ_{rel} rotációs relaxációs időket a $\tau_{rel} = 1/6D = (\frac{3}{4} \frac{kT}{v\eta})^{-1}$ összefüggés alapján.

A forgási ellipszoid feltételezésével számolt molekuláris paramétereket a VIII. táblázatban foglaltuk össze.

A tengelyarányok azt mutatják, hogy ezek a molekulák valóban rudszerűek; az $1/p - \tau T/\eta$ függvény egyenes volta így Kawski megfontolásait a hosszú molekulák korlátozott forgási szabadságát illetően erő-

sen kétségessé teszi.

Vegy.	Oldószer	m' [$10^{26} \frac{1}{m^3}$]	a [$10^{-10} m$]	b [$10^{-10} m$]	γ	v [$10^{-27} m^3$]	τ_{rel} [ns]
③	Ciklohex.						0,29
	75%-25%	8,66	13,6	1,7	$\frac{1}{8}$	0,16	0,58
	50%-50%						1,41
④	Ciklohex.						0,28
	75%-25%	6,17	15,5	1,7	$\frac{1}{9}$	0,20	1,49
	50%-50%						2,99

VIII. táblázat

A gömb és ellipszoid alak feltételezésével számított rotációs relaxációs idők jó egyezése /vesd össze a VII. és a VIII. táblázat τ_{rel} értékeit/ azt jelzi, hogy ezeknél a molekuláknál a fluoreszcencia anizotrópiája t növekedésével "szabályosan" tűnik el. A Kaws-ki által hosszú molekulákra feltételezett - a molekulák gátolt forgásával értelmezett - $r(\infty)$, "maradék" anizotrópia ezek szerint nem általános érvényű.

A maradék anizotrópia feltételezése egyébként Tao-tól származik /42/, aki biológiai membránokhoz kötött – nyilvánvalóan korlátozott mozgásu – nagymolekulák rotációs depolarizációjával kapcsolatban feltételezte azt. Kowski pedig néhány általa vizsgált vegyületnél kapott eredményei alapján a hosszú molekulák rotációs depolarizációjára általánosan érvényesnek fogadta el.

Összefoglalás

A dolgozat elméleti részében a molekulák rotációs depolarizációjának elméleti vonatkozásu irodalmát tekintettük át. Az általános, gömb alakú részecskékre vonatkozó Perrin-Ljovsin-egyenlet levezetése után kitértünk a hosszú molekulák rotációs depolarizációját tárgyaló Memming- és Kowski-féle elméletek ismertetésére.

A kísérleti részben meghatároztuk az alapvető spektrofotometriai jellemzőket /abszorpciós és emissziós szinkép, kvantumhatásfok, polarizációs és polarizált spektrum/, és kiszámítottunk különböző molekuláris paramétereket /elektronátmeneti frekvencia, a fluoreszcencia természetes csillapodási ideje, az abszorpciós és az emissziós oszcillátorok által bezárt szög, rotációs relaxációs idő, molekulatérfogot, a molekulákhoz rendelhető forgási ellipszoid tengelyaránya stb./. A polarizációfok és a csillapodási időmérések alapján választ kaptunk a bevezetőben felvetett problémára.

Eredményeink azt mutatják, hogy a vizsgált – a molekulaszervezet alapján rudszerűnek tűnő – molekulák valóban rudszerűek. Ha pedig rudszerűek, úgy ki-

jelenthetjük, hogy Kawskinak a hosszú molekulák rotációs depolarizációjával kapcsolatos kísérleti eredményei - a paraterfenilt illetően biztosan - megkérdőjelezhetők, az általa bevezetett $r(\infty)$ maradék anizotrópia és az ezt magyarázó korlátozó feltétel pedig nem általánosítható.

A Kowski-féle formula mindazonáltal alkalmasnak látszik nem rudszerű, pl. bizonyos bifluorikus molekulák és a már említett, biológiai rendszerek vizsgálatánál alkalmazott lipid-membrán-festék-összekapcsolásnál a határpolarizáció kiszámítására végtelen viszkozitásra történő extrapolálással.

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

Őszintén köszönöm Dr. Ketskemény István egyetemi tanárnak, a fizikai tudományok doktorának munkámat végigkísérő megtisztelő figyelmét, a minden részletre kiterjedő, sokirányú segítségét, tanácsait.

Külön köszönöm Dr. Farkas Éva adjunktus szakmai irányítását, a kísérleti munkában és a dolgozat elkészítésekor nyújtott nélkülözhetetlen segítségét, értékes észrevételeit, türelmét.

Ugyancsak köszönet illeti azokat a munkatársaimat, akik a kísérleti munkában közreműködtek, illetve gondos munkájukkal hozzájárultak a dolgozat formai kivitelezéséhez.

Irodalomjegyzék

- / 1/ Weigert, F.: Verh. Dtsch. Phys. Ges. 23, 100, 1920.
- / 2/ Wawilow, S. J., W. L. Lewschin: Z. Phys. 16, 135, 1923.
- / 3/ Феофилов, П. П.: Изв. Акад. Наук СССР. сер. физ. 13, 33, 1949.
- / 4/ Ljovsin, V. L.: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956. 57. oldal
- / 5/ Ketskemény I.: Az oldatok fluoreszcenciájának fizikai alapjai, doktori értekezés, Szeged, 1963.
- / 6/ Jablonski, A.: Bull. Acad. Polon. 8, 259, 1960.
- / 7/ Blohincev, D. J.: A kvantummechanika alapjai, Elméleti technikai könyvkiadó, Moszkva, 1949.
- / 8/ Ketskemény I., Szalay L.: Magyar Fizikai Folyóirat, 115, 1955.
- / 9/ Cehelnik, E. D., K. D. Mielenz, R. A. Velapoldi: Journal of Research 79A, 1, 1975.
- /10/ Budó, A., I. Ketskemény, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181, 1957.

- /11/ Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys, Hung. 14, 167, 1962.
- /12/ Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged, 4, 90, 1958.
- /13/ Perrin, F.: Compt. Rend. 178, 2978, 1924.
- /14/ Ljovsin, V. L.: J. Phys. USSR 1, 216, 1939.
- /15/ Perrin, F.: J. Phys. Rad. 5, 497, 1934.
- /16/ Einstein, A.: Annalen der Physik, IV. sor., 19, 371., magyarul megjelent: A. Einstein: Válogatott tanulmányok, Gondolat, 1971.
- /17/ Lewschin, W. L.: Z. Phys. 32, 307, 1925.
- /18/ Perrin, F.: J. Phys. Rad. 5, 497, 1934.
- /19/ Ljovsin, V. L.: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956. 145. oldal
- /20/ Marinesco, M. S.: a/ J. chim. phys. 24, 593, 1927.
b/ C. R. Acad. Sci. 182, 1149, 1926.
- /21/ Lewschin, W. L.: Z. Phys. 34, 330, 1925.
- /22/ Fröhlich, P.: Z. Phys. 35, 193, 1926.
- /23/ Ketskeméty I.: Vizsgálatok az aluminium-morin lumineszcenciájáról – Adalékok a polarizált lumineszcencia elméletéhez, kandidátusi értekezés, Szeged, 1953.
- /24/ Debye, P.: Polar Molecules, New York, 1929. 83. oldal
- /25/ Bauer, R., T. Szcurek: Acta Phys. Polon. 22, 29, 1962.

- /26/ Memming, R.: Z. Phys. Chem. 28, 168, 1961.
- /27/ Jablonski, A.: Acta Phys. Polon. 10, 193, 1950.
- /28/ Szalay, L., L. Vize: Acta Phys. et Chem. 16, 89, 1970.
- /29/ Kawski, A., J. Kaminski, J. Kukielski: Z. Naturforsch. 34a, 702, 1979.
- /30/ Kawski, A., Z. Kojro, M. Alicka: Z. Naturforsch. 35a, 1197, 1980.
- /31/ Kawski, A., J. Kukielski, J. Kaminski: Z. Naturforsch. 34a, 1069, 1979.
- /32/ Kawski, A., J. Kukielski, M. Alicka, A. Kubicki, T. Wasniewski: Z. Naturforsch. 37a, 716, 1982.
- /33/ Gaviola, E., P. Pringsheim: Z. Phys. 24, 24, 1924.
- /34/ Lewschin, W. L.: Z. Phys. 26, 274, 1924.
- /35/ Вавилов, С. И.: Журн. прикл. физики 2, 273, 1925.
- /36/ Wawilow, S. J., W. L. Lewschin: Z. Phys. 16, 135, 1923.
- /37/ Szalay L., Damjanovich S.: Lumineszcencia a biológiaiában és az orvostudományban, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982.
- /38/ Szalay L.: A MTE SZ Szegedi Intézőbizottságának Évkönyve, Szeged, 1964., 111. oldal
- /39/ Lewschin, W. L.: Z. Phys. 26, 278, 1924.
- /40/ Jablonski, A.: Acta Phys. Polon. 10, 193, 1950.
- /41/ Ljovsin, V. L.: Folyékony és szilárd anyagok fotolumineszcenciája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1956., 144. oldal

- /42/ Tao, T.: Biopolimers 8, 609, 1969.
- /43/ Fröhlich, P.: Z. Phys. 35, 193, 1925.
- /44/ Ketskeméty, I., L. Gáti, B. Sárkány: Acta Phys. Hung. 14, 217, 1962.
- /45/ Jablonski, A.: Acta Phys. Polon. 10, 33, 1949.
- /46/ Kowski, A., J. Kukielski, J. Kaminski: Z. Naturforsch. 33a, 1228, 1978.
- /47/ Szymanowski, W.: Z. Phys. 95, 440, 1935.
- /48/ Jablonski, A.: Z. Phys. 95, 53, 1935.
- /49/ Perrin, F.: C. R. Acad. Sci. 182, 219, 1926.
- /50/ Jablonski, A.: Z. Phys. 103, 526, 1936.
- /51/ Melhuish, W. H.: J. Phys. Chem. 65, 229, 1961.
- /52/ Dombi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma: Acta. Phys. et Chem. Szeged, 10, 15, 1964.
- /53/ Cehelnik, E. D., K. D. Mielenz, R. A. Velapoldi: J. Res. Natl. Bur. Stand. A. 79A, 1, 1974.
- /54/ Hilbert M., Farkas É.: IV. Országos Lumineszcencia Nyári Iskola, Zalaegerszeg, 1981.
- /55/ Rácz, B., Zs. Bor, G. Szabó, S. Szatmári: Acta Phys. et Chem. Szeged, 26, 117, 1980.
- /56/ Szatmári, S., F. P. Schäfer: Appl. Phys. B33, 95, 1984.
- /57/ Szücs K.: Fluoreszkáló oldatok csillapodási idejének vizsgálata, doktori értekezés, Szeged, 1980.
- /58/ Gáti L.: Fluoreszkáló oldatok csillapodási idejének vizsgálata, kandidátusi értekezés, Szeged, 1968.

- /59/ Weber, G., P. W. J. Teale: Trans. Faraday Soc.
54, 640, 1958.
- /60/ Jablonski, A.: a/ Acta Phys. Polon. 26, 427,
1964., b/ 28, 717, 1965.