

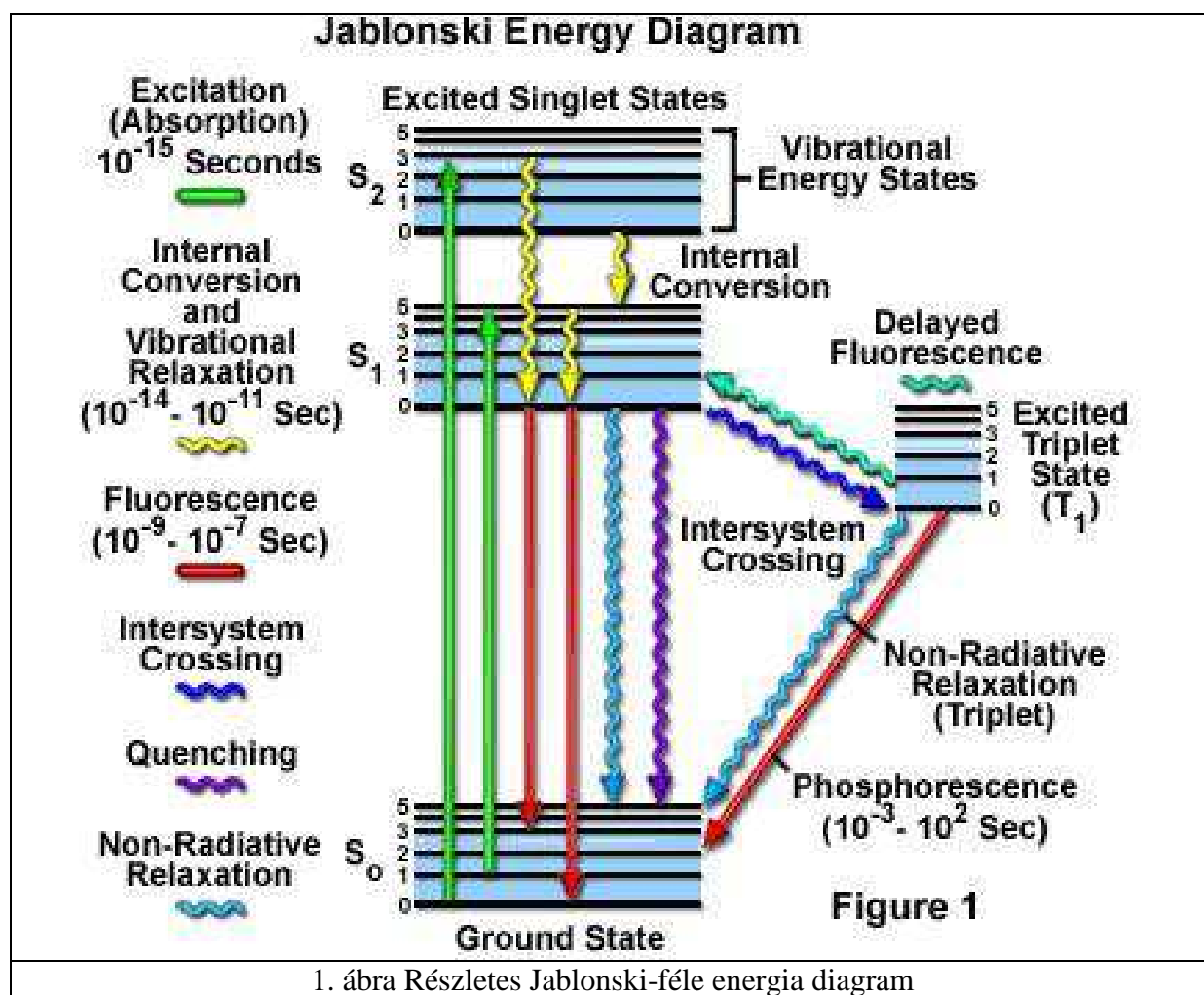
## Szerves oldott anyagok molekuláris spektroszkópiájának alapjai

1. Oldott molekulában lejátszódó energetikai jelenségek a Jablonski féle energia diagram alapján
2. Példák oldatok abszorpciójára és fotolumineszcenciájára
3. A spektroluminométerek felépítése
4. Csillapodási idő és a polarizációfok mérése

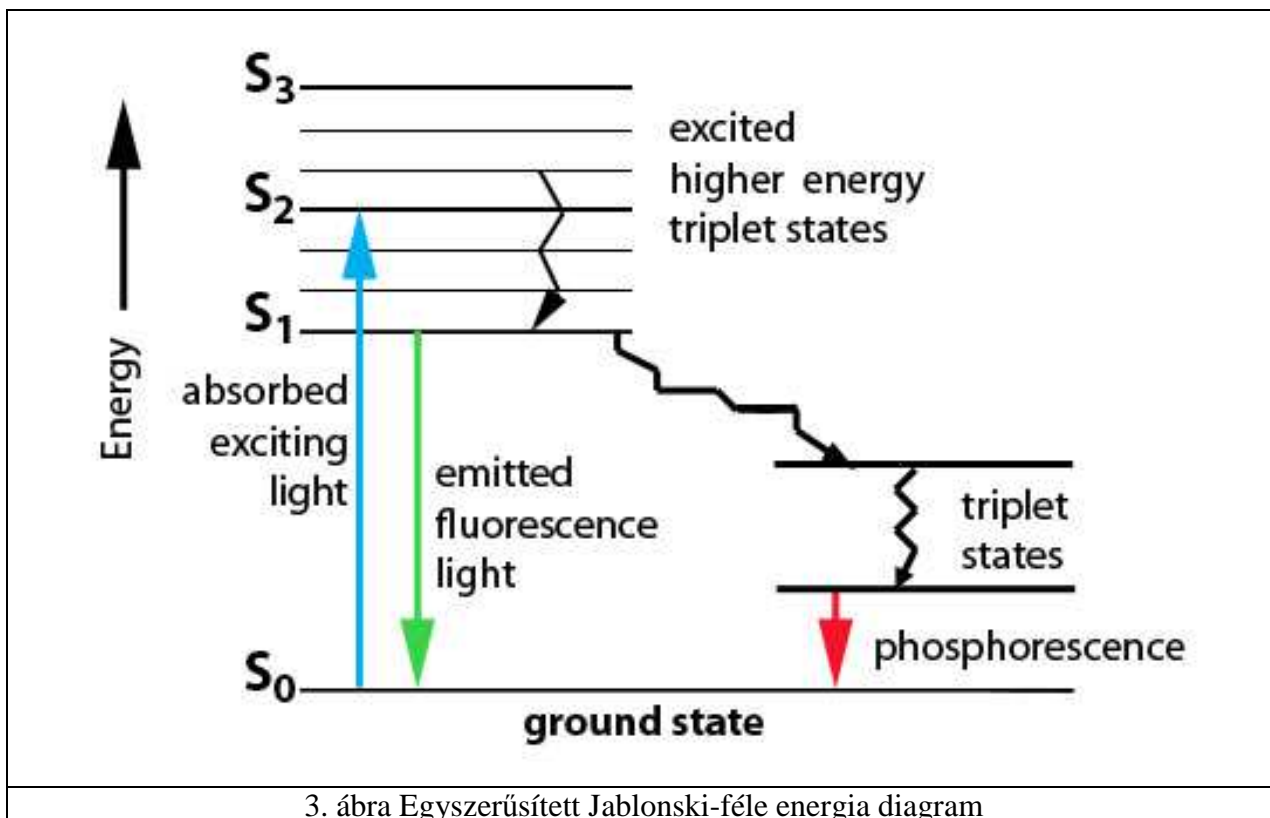
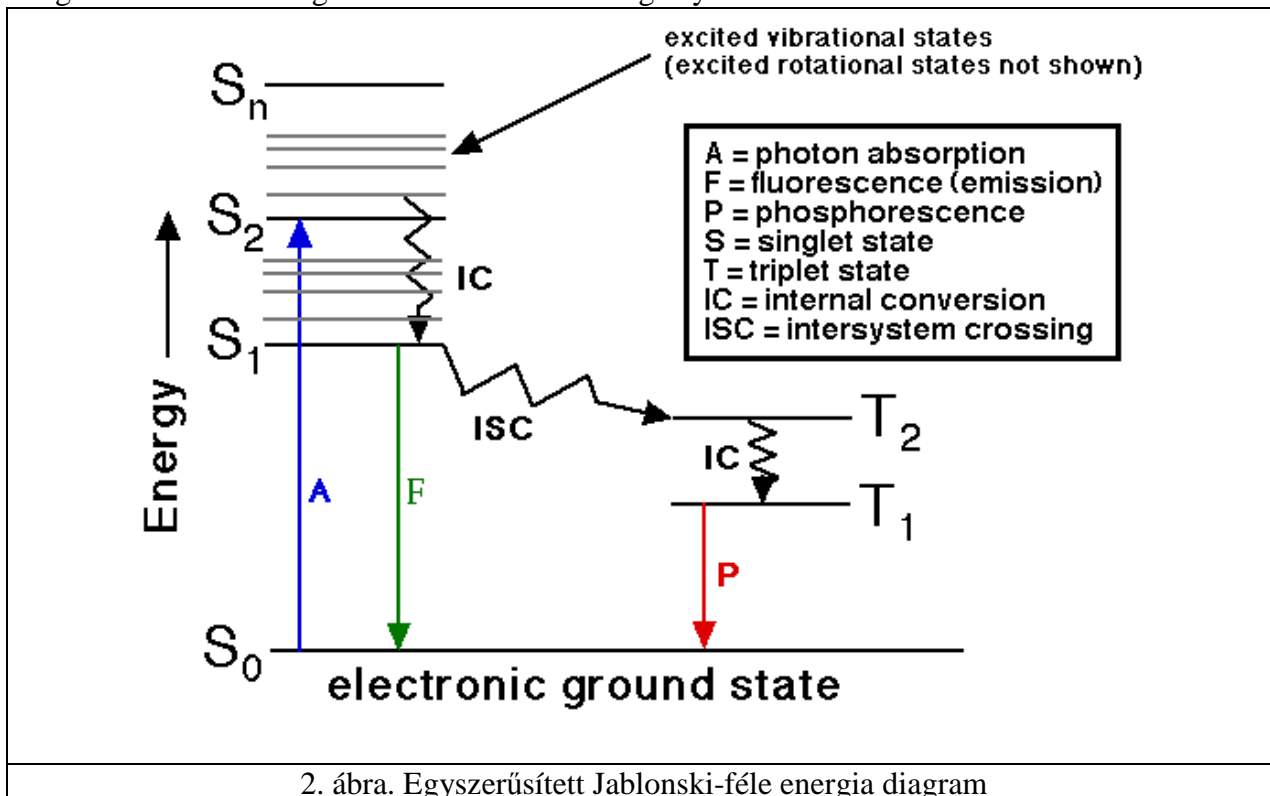
### 1. A Jablonski-féle energia diagram

Egy oldat az oldószer és az oldott anyag molekuláinak keveréke. Ha fény halad át az oldaton, annak oldott szerves nagymolekulái kölcsön hatnak a fény fotonjaival. A kölcsönhatás energetikai „történetét” (időbeliségét) írja le a **Jablonski-féle energia diagram** (termséma, Aleksander Jablonski <http://www.fizyka.umk.pl/~lum98/aj.html>). Ennek különböző összetettségű sémáját szokták elkészíteni. Kölcsönhatásokat tekintve a legteljesebb az 1. ábrán látható.

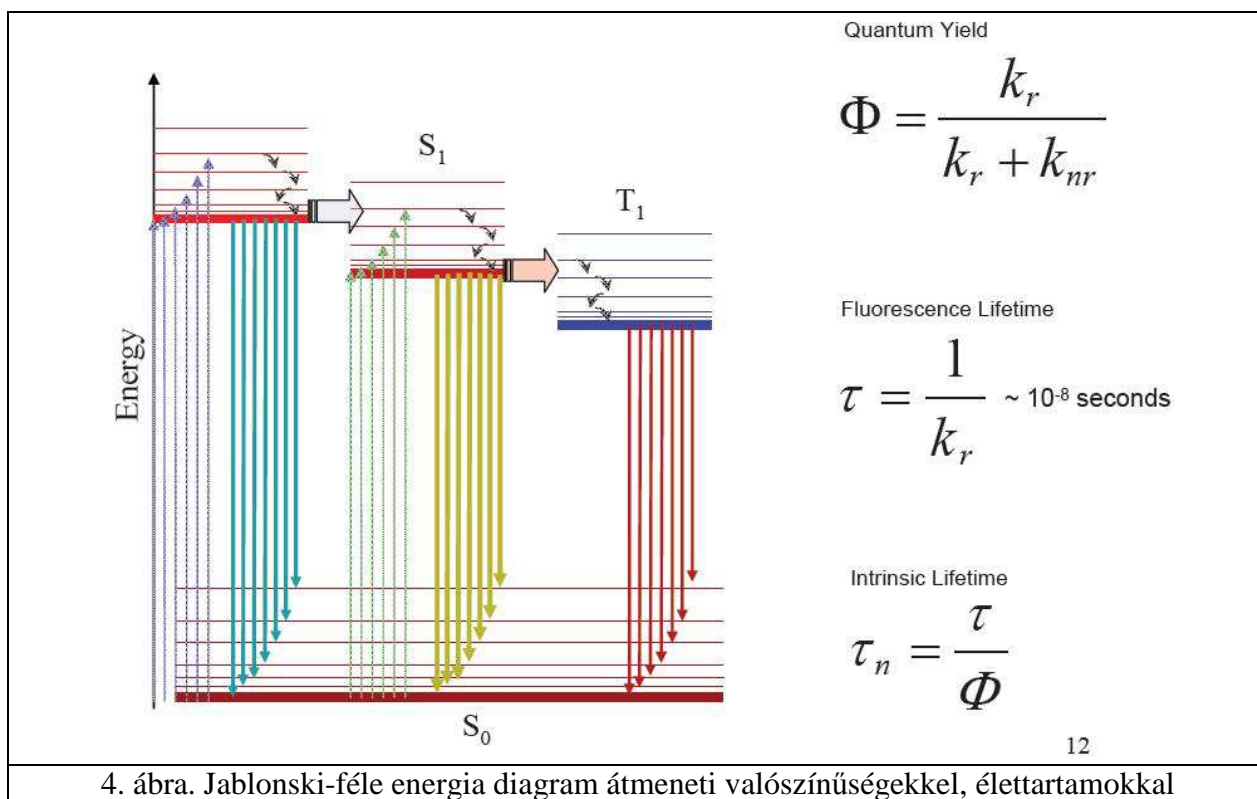
Ez magába foglalja az összes szóba jövő termet (szingulett,  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  triplett  $T_1$ ,  $T_2$  , ezeken belül a vibrációs szinteket, 1, 2, 3,...). Jelöli a sugárzásos és a sugárzás nélküli átmeneteket (pl. abszorpció - *zöld folytonos vonal*, fluoreszcencia – *piros folytonos vonal*, foszforeszcencia - *piros folytonos vonal*). *Hullámos vonalak* jelölik a sugárzás nélküli kölcsönhatásokat molekulán belüli energia szintek (*sárga*) és különböző multiplicitású energiaszintek között (*belső konverzió, sötétkék, relaxáció, világoskék*). Feltünteti az egyes állapotok élettartamát, folyamatok időtartamát (foszforeszcencia = *ms*, *μs*, fluoreszcencia = *ns*, belső konverzió = *ps*, *fs*).



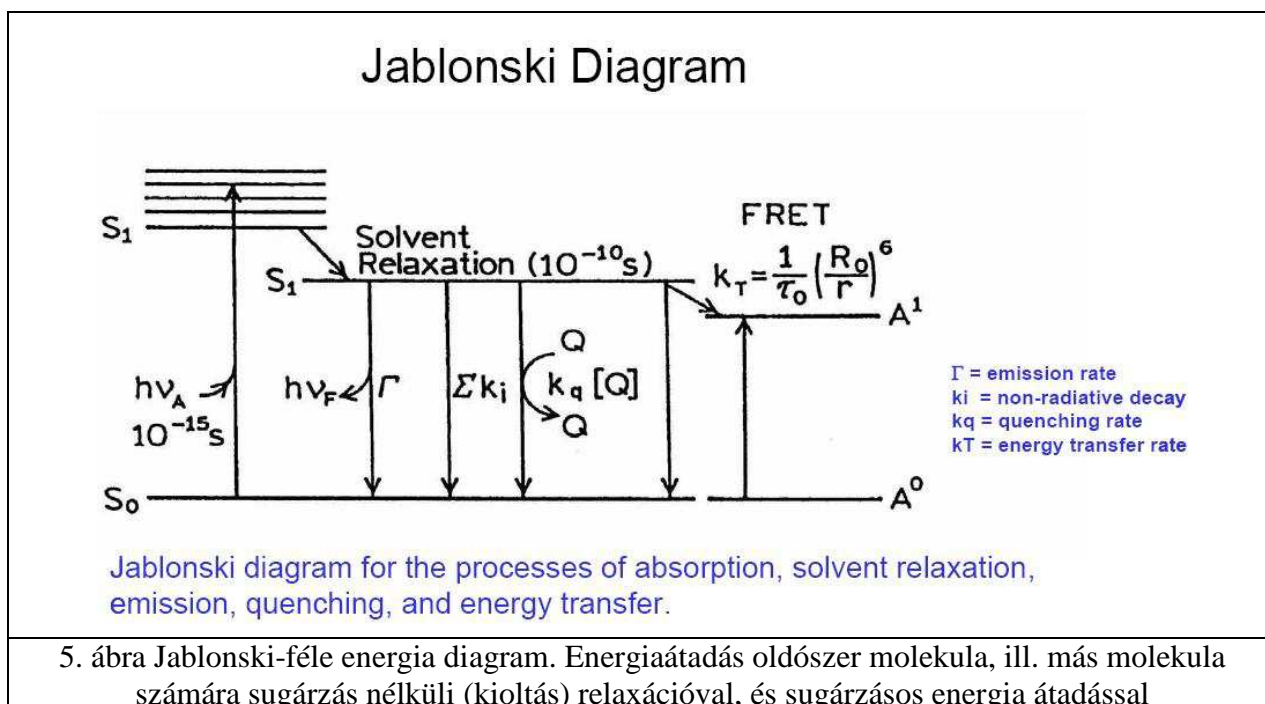
Tartalmaz két eltérő multiplicitású gerjesztett állapot rendszert (szingulett és triplett szintek). A molekulák alapállapota szingulett ( $S_0$ ) és az abszorpció útján csak szingulett ( $S_1$ ,  $S_2$ ) állapotba jutnak. A fluoreszcencia a szingulett gerjesztett állapotból a szingulett alapállapotba történő, a foszforeszcencia pedig a triplett állapotból a szingulett alapállapotba történő sugárzásos átmenet. A 2. ábra a Jablonski-féle energia diagram egyszerűsített formáját adja magyarázó feliratokkal, míg a 3. ábra csak a sugárzásos átmeneteket hangsúlyozza.



A 4. ábra a Jablonski-féle energia diagram esetében a kvantummechanikai átmeneti valószínűségeket ( $k_r$ ,  $k_{nr}$ ...), összekapcsolja a fenomenológiai mérhet mennyiségekkel (élettartam –  $\tau$ , kvantumhatásfok –  $\Phi$ ).



Az 5. ábra jelöléseiben az oldószer molekula által a gerjesztett oldott molekula kioltását (Q), valamint a Förster féle Rezonanciás Energia Transzfert hangsúlyozza, ( $k_T$ ), amely során egy másik fotolumineszcenciára képes molekula átveszi a gerjesztett molekula magasabb energiáját.

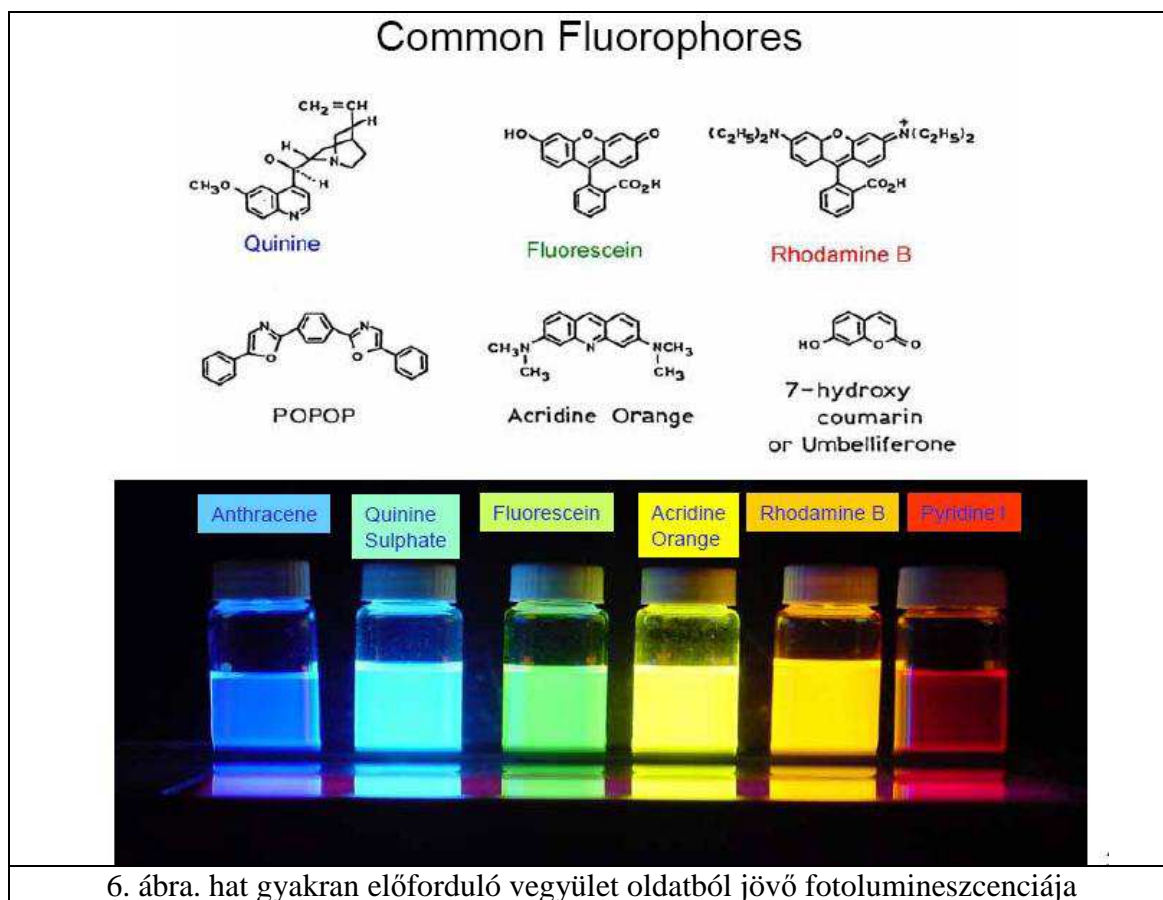


## Az eddigi fogalmakat tömöríti a következő táblázat

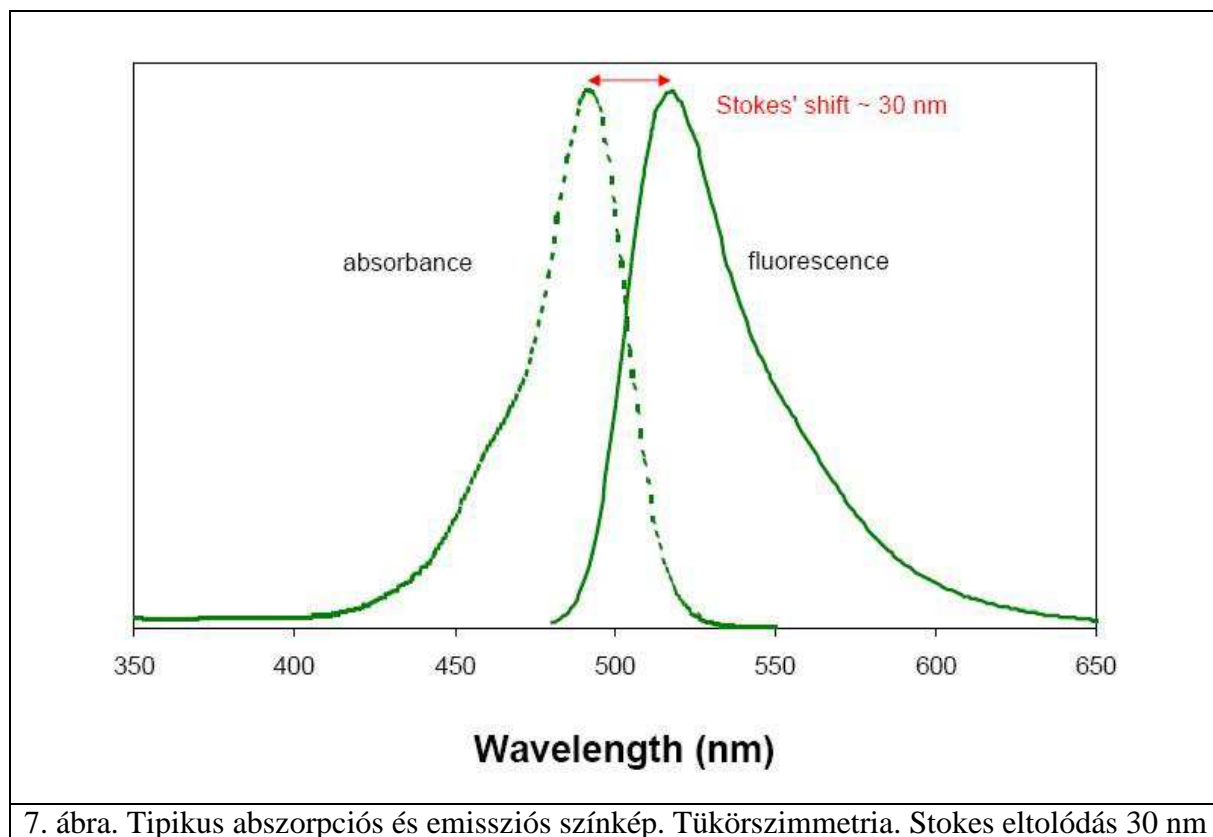
ChandranR. Sabanayagam: Basic Definitions and Principles of Fluorescence  
University of Maryland School of Medicine Center for Fluorescence Spectroscopy

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Lumineszcencia:</b> gerjesztett molekulák fényemissziója a hőmérsékleti sugárzáson kívül, „hideg emisszió”</li> <li>• Fluoreszcencia: szinglet-szinglet átmenet</li> <li>• Foszforeszcencia: Triplet-szinglet átmenet („tiltott”)</li> </ul>
<p><b>Gerjesztés módjai:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• fotonabszorpció (fotolumineszcencia)</li> <li>• kémiai reakció (kemilumineszcencia)</li> <li>• biokémiai reakció (biolumineszcencia)</li> <li>• radioaktív bomlás energiája (radiolumineszcencia)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Lumineszkáló molekulák szerkezete:</b> konjugált kettős kötések tartalmazó gyűrűkkel rendelkeznek</li> </ul>
<p><b>A lumineszcencia molekulaszervezeti értelmezése: Jablonski diagram</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Vibrációs relaxáció:</b> a vibrációs energia hővé alakul</li> <li>• <b>Kasha-szabály:</b> a fluoreszcencia emisszió az első gerjesztett állapot legalacsonyabb vibrációs szintjéről történik.</li> <li>• <b>szinglet állapot (S):</b> minden elektron spinje párosított, eredő spin=0</li> <li>• <b>triplet állapot (T):</b> két elektron spinje párosítatlan, eredő spin=1</li> <li>• <b>fluoreszcencia:</b> nem jár spinátfordulással, gyors (<math>10^{-9}</math>-<math>10^{-7}</math> s)</li> <li>• <b>Intersystem crossing (isc) és foszforeszcencia:</b> egy elektron spinje átfordul, „elsőrendben tiltott átmenet”, lassú (<math>10^{-6}</math>-10 s)</li> <li>• <b>belső konverzió:</b> sugárzásmentes átmenet</li> </ul>
<p><b>A lumineszcencia eredete</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- fotogerjesztés: Fotolumineszcencia</li> <li>- kémiai gerjesztés. Kemilumineszcencia, biolumineszcencia</li> <li>- radiológiai besugárzás: Radiolumineszcencia</li> <li>- hőmérséklet növeléssel: Termolumineszcencia</li> </ul> <p><b>Élettartam ( <math>\tau</math> )</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- átlagos időtartam a gerjesztés és az emisszió között</li> </ul>

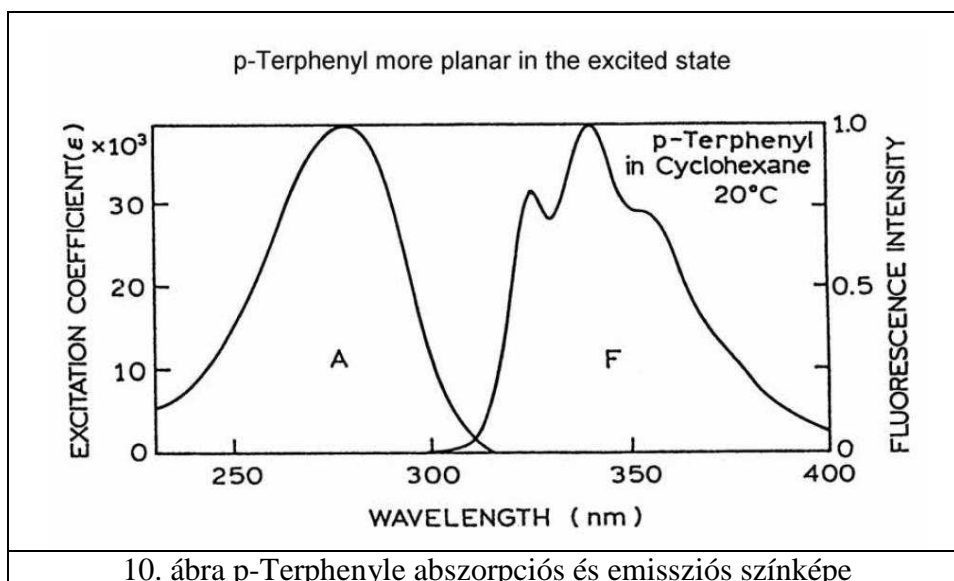
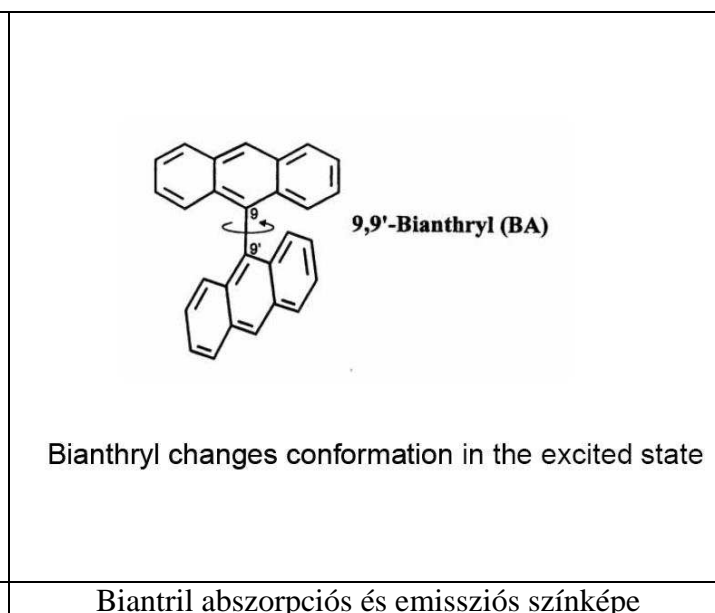
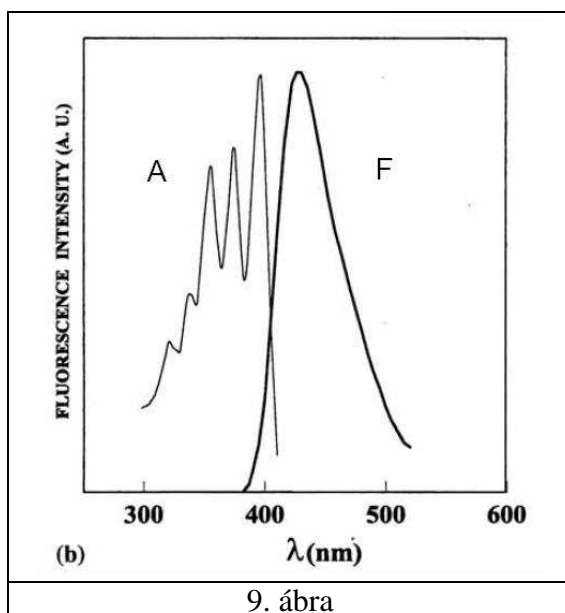
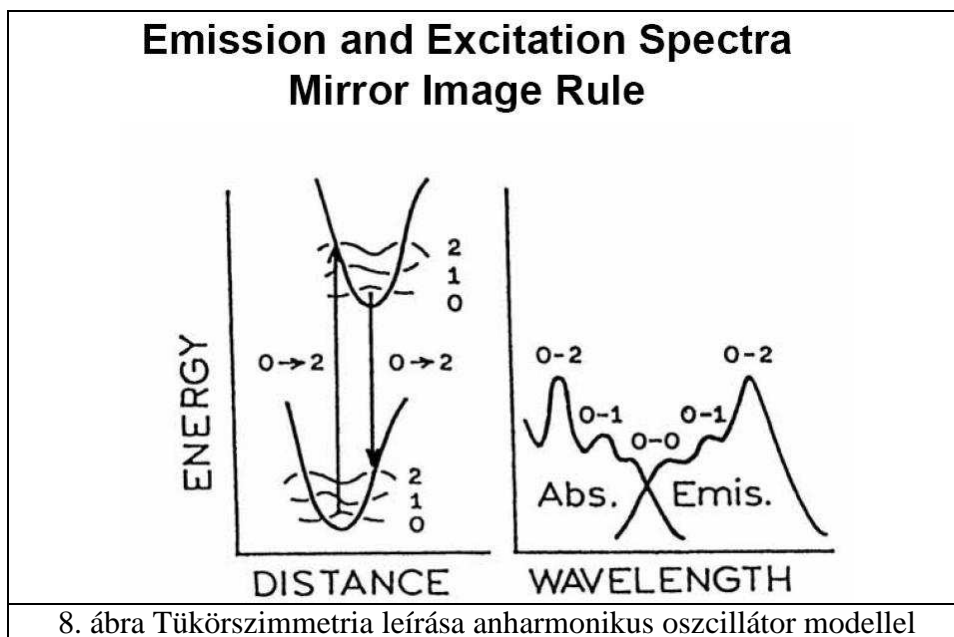
## 2. Példák oldatok abszorpciójára és fotolumineszcenciájára

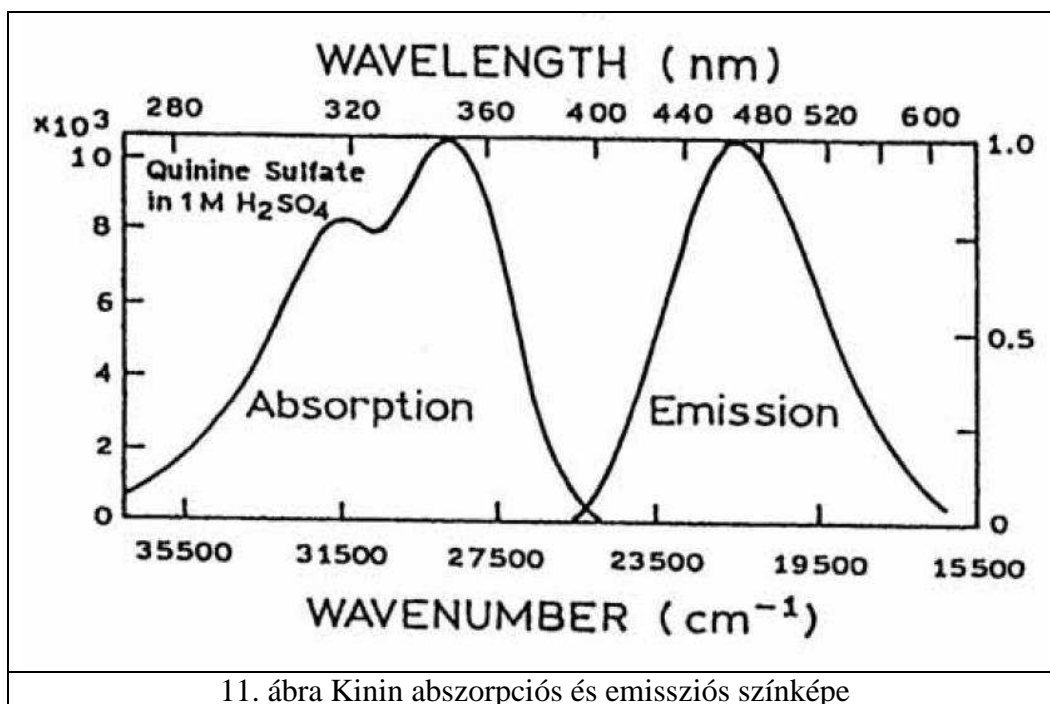


6. ábra. hat gyakran előforduló vegyület oldatból jövő fotolumineszcenciája

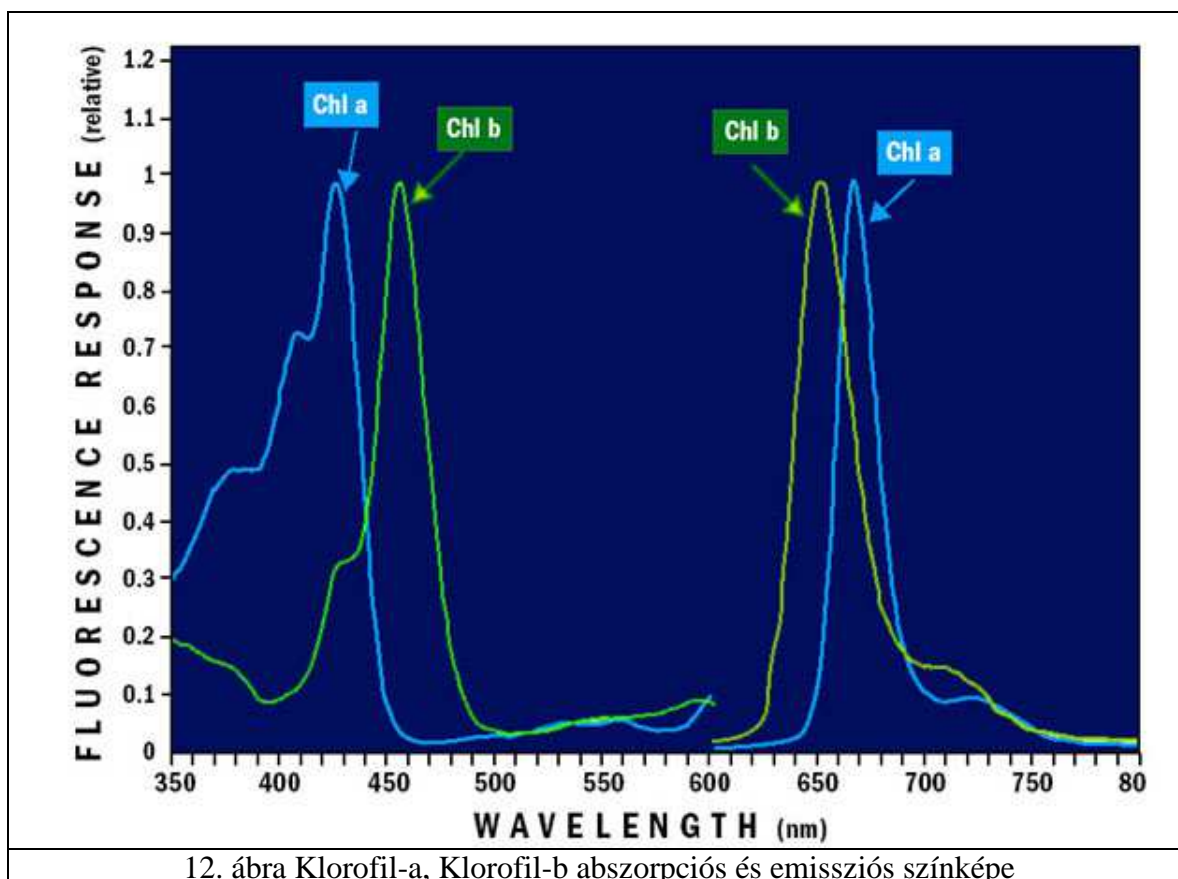


7. ábra. Tipikus abszorpciós és emissziós színek. Tükörszimmetria. Stokes eltolódás 30 nm





11. ábra Kinin abszorpciós és emissziós színe



12. ábra Klorofil-a, Klorofil-b abszorpciós és emissziós színe

### 3. A spektroluminométerek felépítése

#### Fényforrások

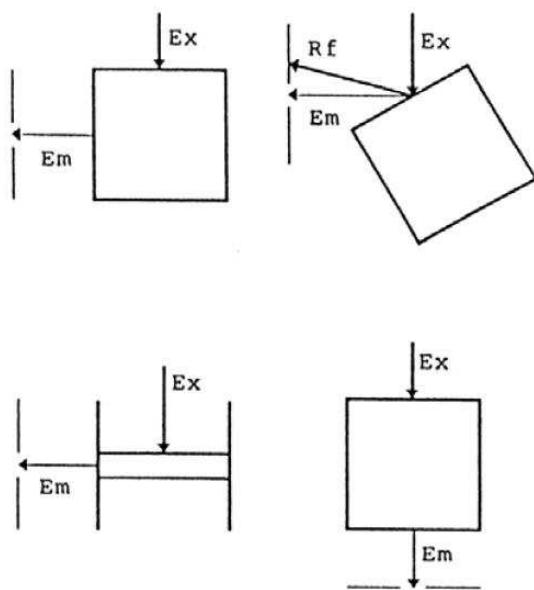


13. ábra. 150 W folytonos Xe lámpa

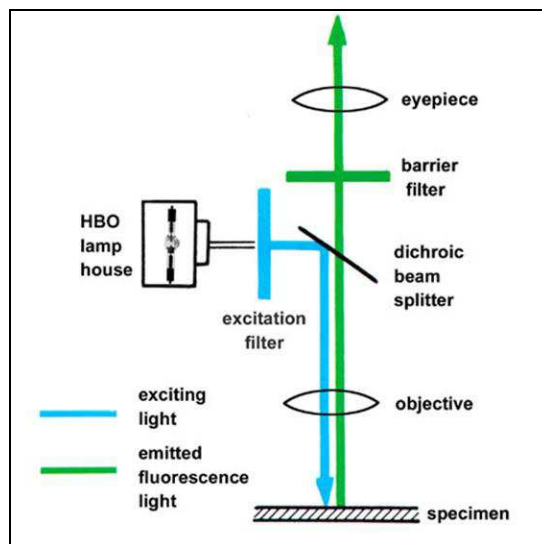


14. ábra. Lámpaház

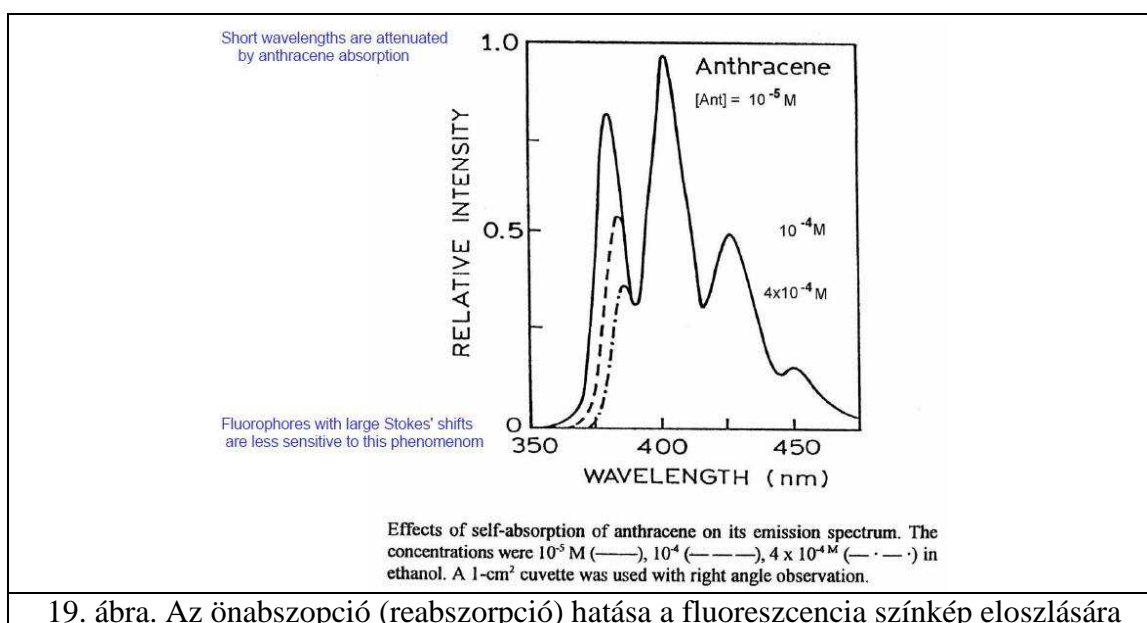
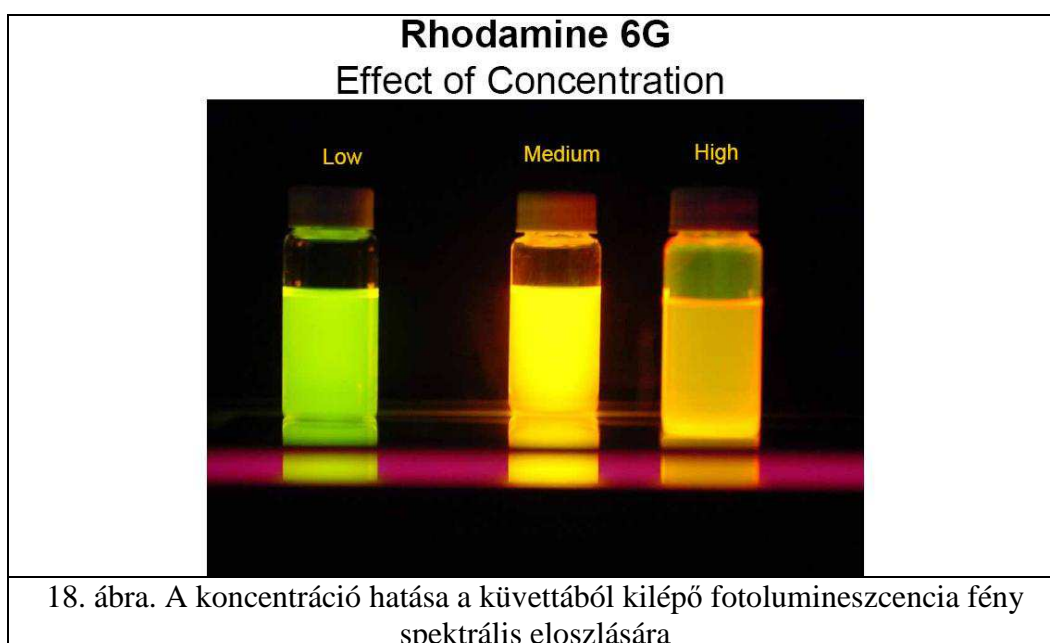
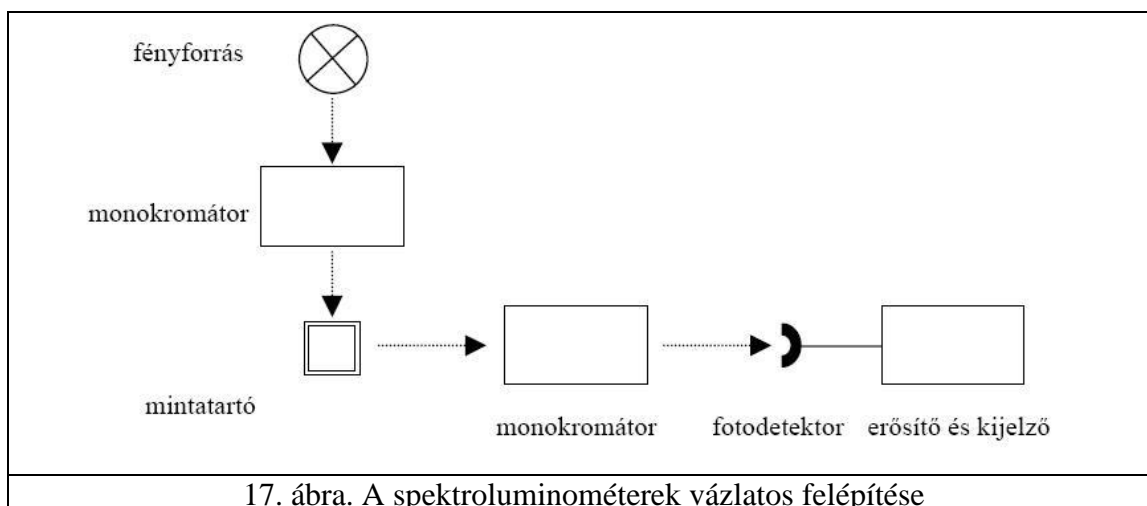
#### Minta megvilágítási geometriák

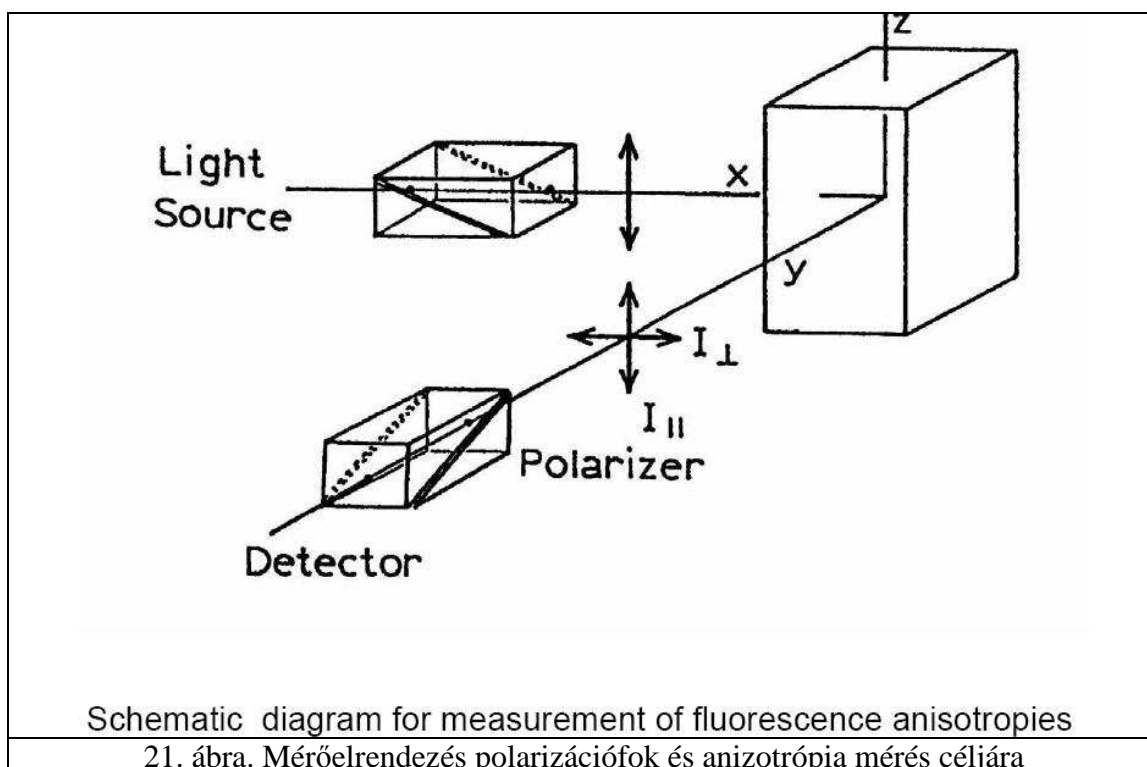
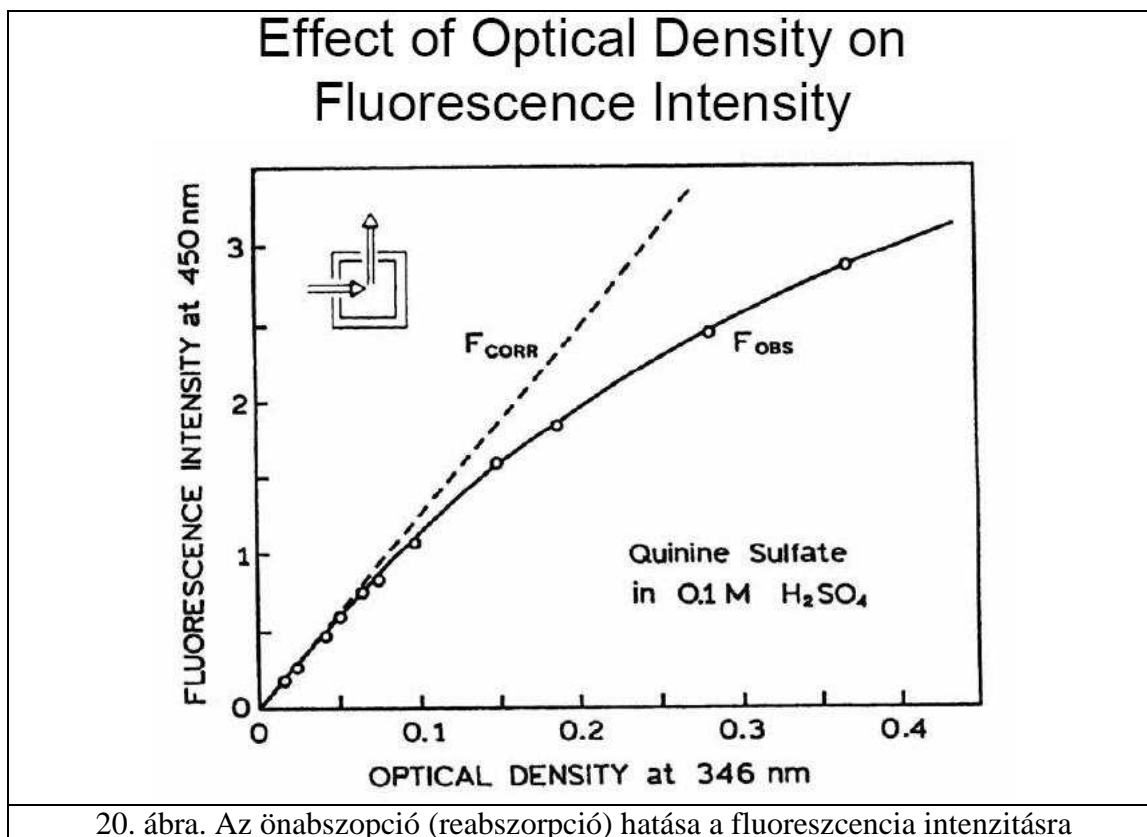


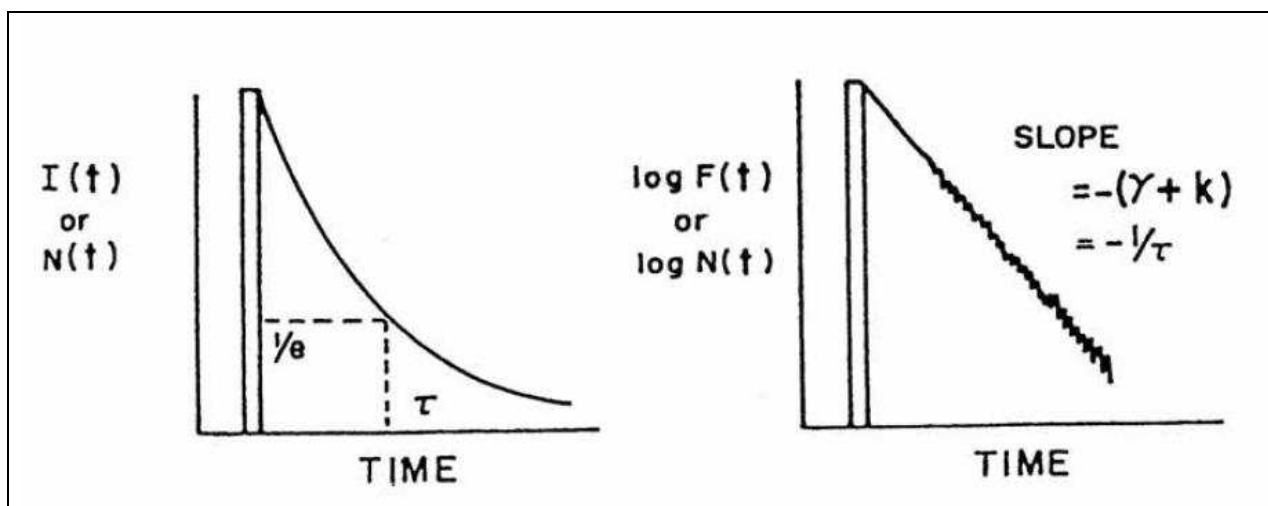
15. ábra Gerjesztés, megfigyelés: merőleges, elsőfelületű, átmenő



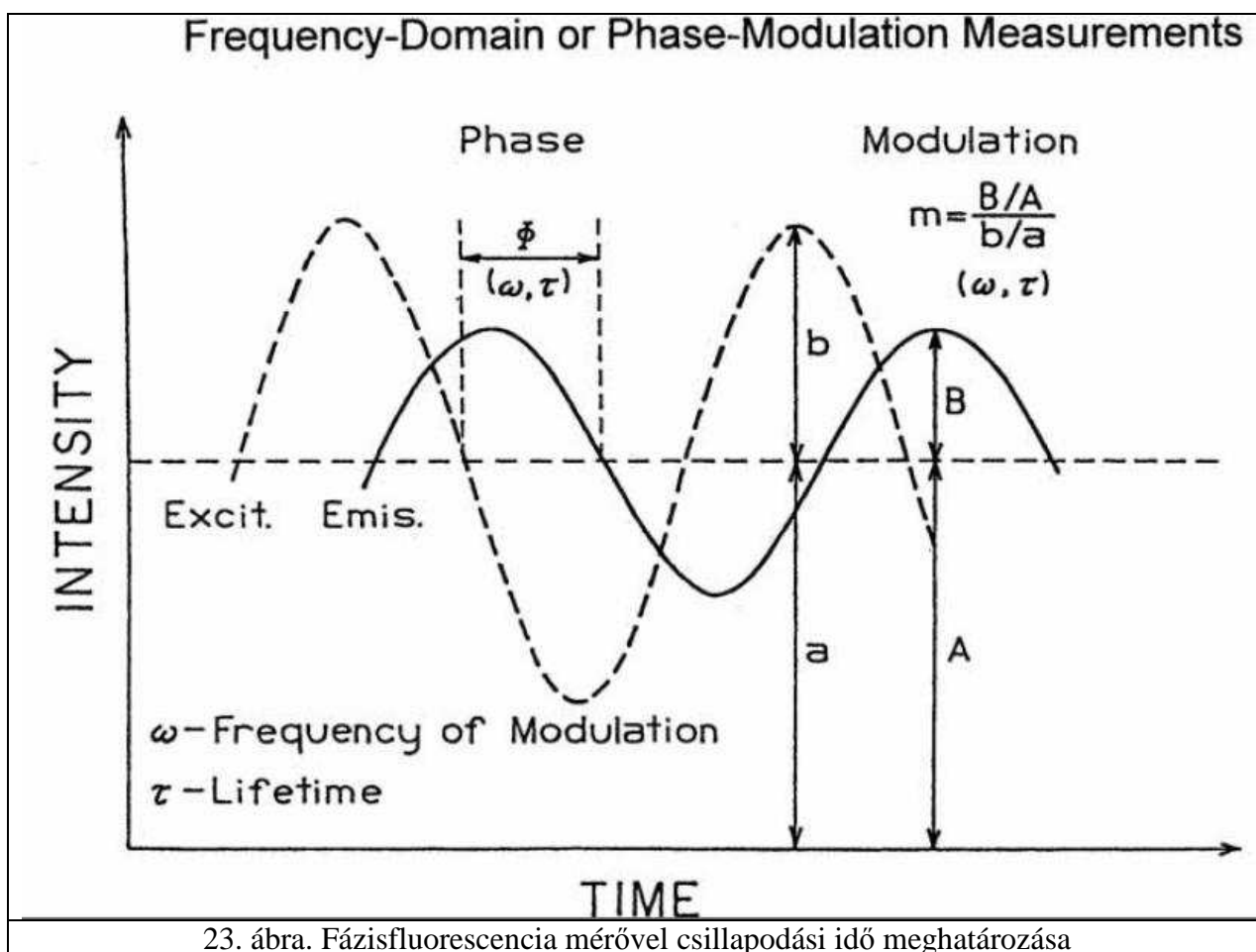
16. ábra Epiillumínáció mikroszkóp esetében







22. ábra. Csillapodási görbe felvétele. Lecsengési időtartam, csillapodási idő meghatározása. Egyetlen exponenciális lecsengés görbéje és az intenzitás logaritmusának időfüggvénye



23. ábra. Fázisfluoreszcencia mérővel csillapodási idő meghatározása

**Kérdések:**

- 5.1. Rajzolja fel és ismertesse a Jablonski-féle energia diagramot!
- 5.2. Milyen multiplicitású termék jöhetnek számításba a szerves molekuláknál?
- 5.3. Milyen időtartományon játszódik le az oldatban szobahőmérsékleten a fluoreszcencia, a foszforeszcencia, a relaxáció?
- 5.4. Milyen gerjesztési módokat ismer, amelyek lumineszcenciához vezetnek?
- 5.5. Mit jelent molekula lumineszcencia esetében a tükörszimmetria?
- 5.6. Milyen fényforrást használnak fotogerjesztésre?
- 5.7. Milyen geometriai elhelyezések lehetségesek a gerjesztő fény és a megfigyelési irányra vonatkoztatva?
- 5.8. Mit eredményez az önabszorpció (reabszorpció) a fluoreszcencia színképi eloszlásában?
- 5.9. Milyen módszerekkel lehet meghatározni az oldatban levő anyag csillapodási idejét és a gerjesztett állapot élettartamát?

---

Összeállította az interneten megtalálható, hivatkozott anyagokból:

Dr. Német Béla, PTE, TTK, Környezetfizika és Lézerspektroszkópia Tanszék  
Pécs, 2010. február 26.