

A SZEKUNDÉRLUMINESZCENCIA AGRANOVICS-FÉLE ELMÉLETÉVEL KAPCSOLATOS SZÁMITÁSAINKRÓL

Arlett L., Bálint E., Borbély M., Leopold J., Mayer I.

IV. évf. mat-fiz. szak

KISÉRLETI FIZIKAI INTÉZET

A molekuláris lumineszcencia tanulmányozásánál - mint az utóbbi években végzett vizsgálatok mutatják - nem elég a gerjesztő fény által közvetlenül létrehozott ún. primér fluoreszcenciát figyelembe vennünk, hanem a számításoknál figyelemmel kell lennünk a primér fluoreszcencia által gerjesztett szekundér fluoreszcenciára, sőt a terciér, quaternér fluoreszcenciára is. Míg azonban a primér fluoreszcenciát általában irányított, sőt közel párhuzamos fénynyalábbal gerjesztjük, a szekundér és a «magasabbrendű» fluoreszcenciákat a divergens fluoreszcencia-nyalábok elnyelődése váltja ki, és ezért a kérdés matematikai szempontból igen bonyolult. A szekundérlumineszcencia elméleti tanulmányozása ez utóbbi okból kifolyólag csak 1950-ben, Galanin kutatásaival vette kezdetét. Galanin erősen egyszerűsítő feltételek bevezetésével egy formulát vezetett le a szekundér és a primér fluoreszcencia κ intenzitás-viszonyára vonatkozólag. Ennek a Galanin-féle formulának alkalmazhatósági területe meglehetősen korlátozott, de az elméletet lényegesen továbbfejlesztették és kísérletileg ellenőrizték Budó és munkatársai¹ úgy, hogy ha a primér, szekundér terciér stb. lumineszcenciák intenzitásait egy geometriai haladvány tagjainak tekintjük, akkor az általuk megadott összefüggések alapján kiszámított κ birtokában a lumineszcencia teljes intenzitását a molekuláris lumineszcencia-jellemzők alapján ki lehet számítani.

Abban az esetben mármint, ha a vizsgált lumineszcens oldat vagy vagy molekuláris kristály rétegvastagsága, vagy az oldat koncentrációja

nagy, kérdésessé válhat, hogy az előbb említett geometriai haladvánnyal való közelítés pontossága megfelelő-e. Különösen a molekuláris kristályok esetében merülhet fel ez a kérdés, mert ezeknél a luminoforoknál az abszorpciós koefficiens és ezzel együtt κ is igen nagy értékű, még viszonylag kis rétegvastagságok esetén is. A molekulakristályokra vonatkozólag 1959-ben Agranovics és munkatársai² dolgozott ki egy elméletet. Ez az elmélet, amint ezt be lehet látnunk, inkább a nagykoncentrációju oldatokra alkalmazható. Az Agranovics-féle elmélet leglényegesebb eredménye a következőben foglalható össze.

Tegyük fel, hogy a $k(\lambda)$ abszorpciós koefficienssel, $f(\lambda)$ fluoreszcenciaspektrummal, valamint $\eta(\lambda)$ kvantumhatásfokkal jellemzett fluoreszkáló közeg (oldat, ill. molekulakristály) a gerjesztő fénysugarak irányára merőleges síkokkal határolt félteret teljesen kitölti, továbbá, hogy a monokromatikus gerjesztő fény intenzitása egységnyi, azaz 1 sec alatt a felületegységen 1 gerjesztő foton halad át. Az Agranovics-féle elmélet szerint a besugárzott felületre merőleges irányban való megfigyelés esetén a fluoreszcencia spektrális felületi fényessége - kvantumáramban kifejezve -

$$B(\lambda) = \frac{f(\lambda)}{4\pi} \eta \alpha R(\alpha, \beta), \quad (1)$$

ahol $\alpha = \frac{\bar{k}}{k_{max}}$, \bar{k} jelenti a gerjesztő fény hullámhosszára vonatkoztatott abszorpciós koefficiens; $\beta = \frac{k(\lambda)}{k_{max}}$ az η hatásfokot pedig itt szintén a gerjesztő fény hullámhosszára vonatkoztatjuk. Az (1) egyenletben szereplő $R(\alpha, \beta)$ függvényi az Agranovics-féle elmélet szerint:

$$R(\alpha, \beta) = \frac{\varphi(\frac{1}{\alpha})\varphi(\frac{1}{\beta})}{\alpha + \beta} \quad (2)$$

az itteni φ függvény pedig a

$$\varphi(x) = 1 + \frac{x}{2k_{max}} \int_0^{\infty} f(\lambda)\eta(\lambda)k(\lambda) \left[\int_0^{\frac{1}{x+y}} \frac{\varphi(y)\varphi(y)}{x+y} dy \right] d\lambda \quad (3)$$

integrálegyenletnek tesz eleget. A $B(\lambda)$ spektrális fluoreszcencia-intenzitás kiszámításához tehát a φ függvény iterációs uton való meghatározására van szükség. Numerikus számításaink célja az volt, hogy e számítási módszer célszerű voltáról meggyőződjünk, mégpedig úgy, hogy az ezen « φ »-elmélet» és a korábban említett « κ »-elmélet» eredményeit

összehasonlitsuk. Munkánkat megkönnyítette az a körülmény, hogy a vizes fluoreszcein oldatra vonatkozó fluoreszcencia-jellemzőket és egy eléggé nagy rétegvastagságra vonatkozólag, ugyancsak a fluoreszceinre kiszámított κ függvény értékeit Kísérleti Fizikai Intézetünkben rendelkezésünkre bocsátották. Így alkalom nyílt a (2) egyenletben szereplő, általunk kiszámított $\varphi\left(\frac{1}{\alpha}\right) \varphi\left(\frac{1}{\beta}\right)$ szorzatnak az $\frac{1}{1-\kappa(\alpha, \beta)}$ függvénnyel való összehasonlítására. Számításainknál a (3) egyenletben szereplő integrációkat grafikusán, polárplaniméterrel hajtottuk végre, és hogy az iterációk eredményeként adódó $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ függvények konvergenciájának gyorsaságáról meggyőződünk. 0-adik közelítésben $\varphi_0(x) \equiv 1$ -et helyettesítettünk.

1. ábránk mutatja a $\varphi(x)$ függvény menetét különböző közelítésekben. Látható, hogy x kisebb értékeire, ami fizikailag a nagyobb abszorpciós koefficienseknek felel meg φ_4 igen közel fut φ_5 -hoz. Az igen kicsiny abszorpciós koefficiensek esetén azonban φ_4 és φ_5 között még észrevehető - habár nem jelentős - különbség áll fenn. Az $x \approx 100$ tartományban tehát az eléggé hosszadalmas számítást még tovább kellene folytatnunk ahhoz, hogy φ -t 1%-nál nagyobb pontossággal megkaphassuk.

A 2. ábra a $\beta = \frac{k(\lambda)}{k_{max}}$ abszorpciós spektrumot és a $\Phi_1 = \frac{1}{1-\kappa}$ valamint a $\varphi\left(\frac{k_{max}}{k(\lambda)}\right)$ és $\Phi_2 = \varphi_2\left(\frac{1}{\alpha}\right) \varphi_5\left(\frac{1}{\beta}\right)$ függvényeket mutatja a λ hullámhossz függvényében. Ámint látható, Φ_1 és Φ_2 eltérése nem haladja meg az 1 %-ot, az Agranovics-féle számítási eljárás tehát, legalábbis az ötödik közelítésben, igen jó eredményt szolgáltat.

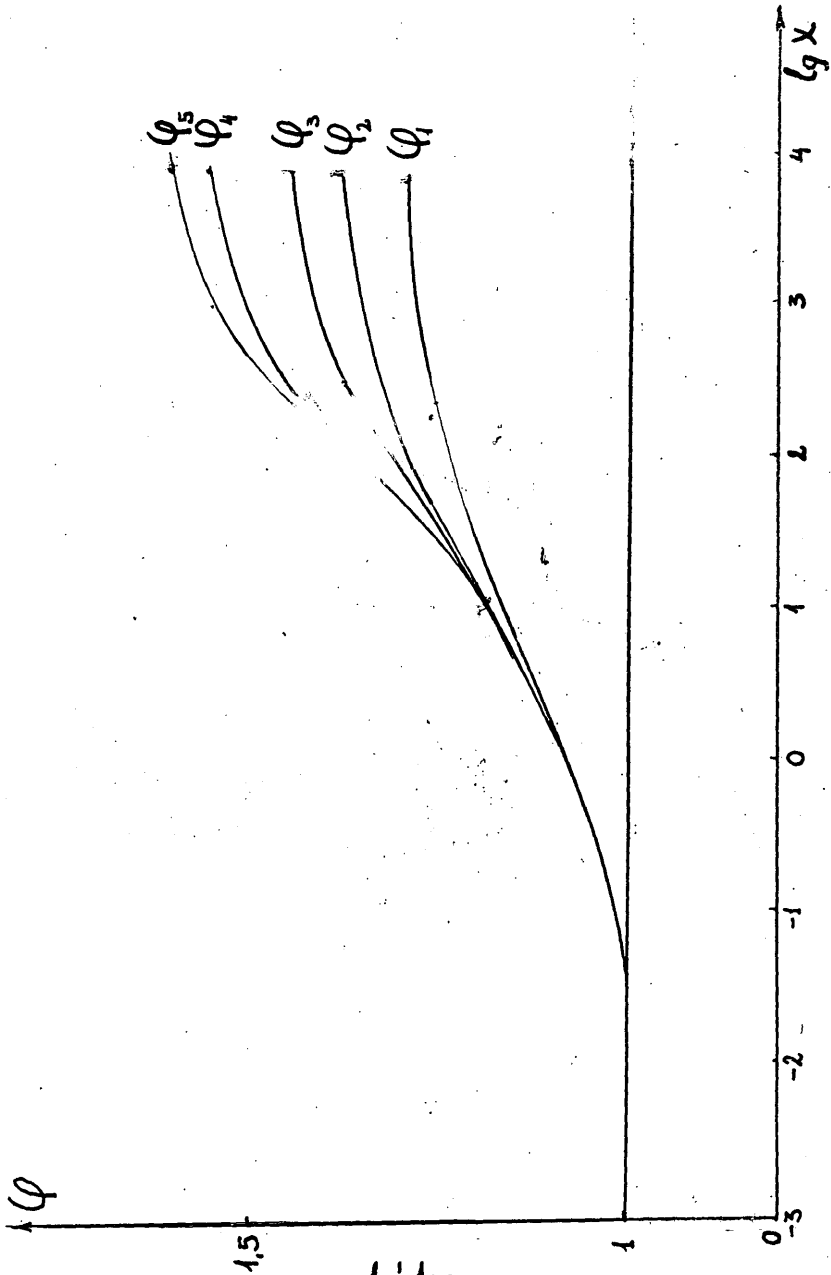
Zusammenfassung

Es wurden numerische Berechnungen zwecks Prüfung der Agranowitschen Theorie der Sekundärfluoreszenz durchgeführt. Die für die Intensität der Sekundärfluoreszenz charakteristische Funktion wurde in der fünften Näherung berechnet und die Ergebnisse unserer Berechnungen wurden mit den früher, auf andere Weise gewonnenen Resultaten von Budó und Ketskeméty verglichen. Es ergab sich dabei, dass die Agranowitsch'sche Methode zwar kompliziert, doch wenigstens für den Fall der Lösungen gut anwendbar ist.

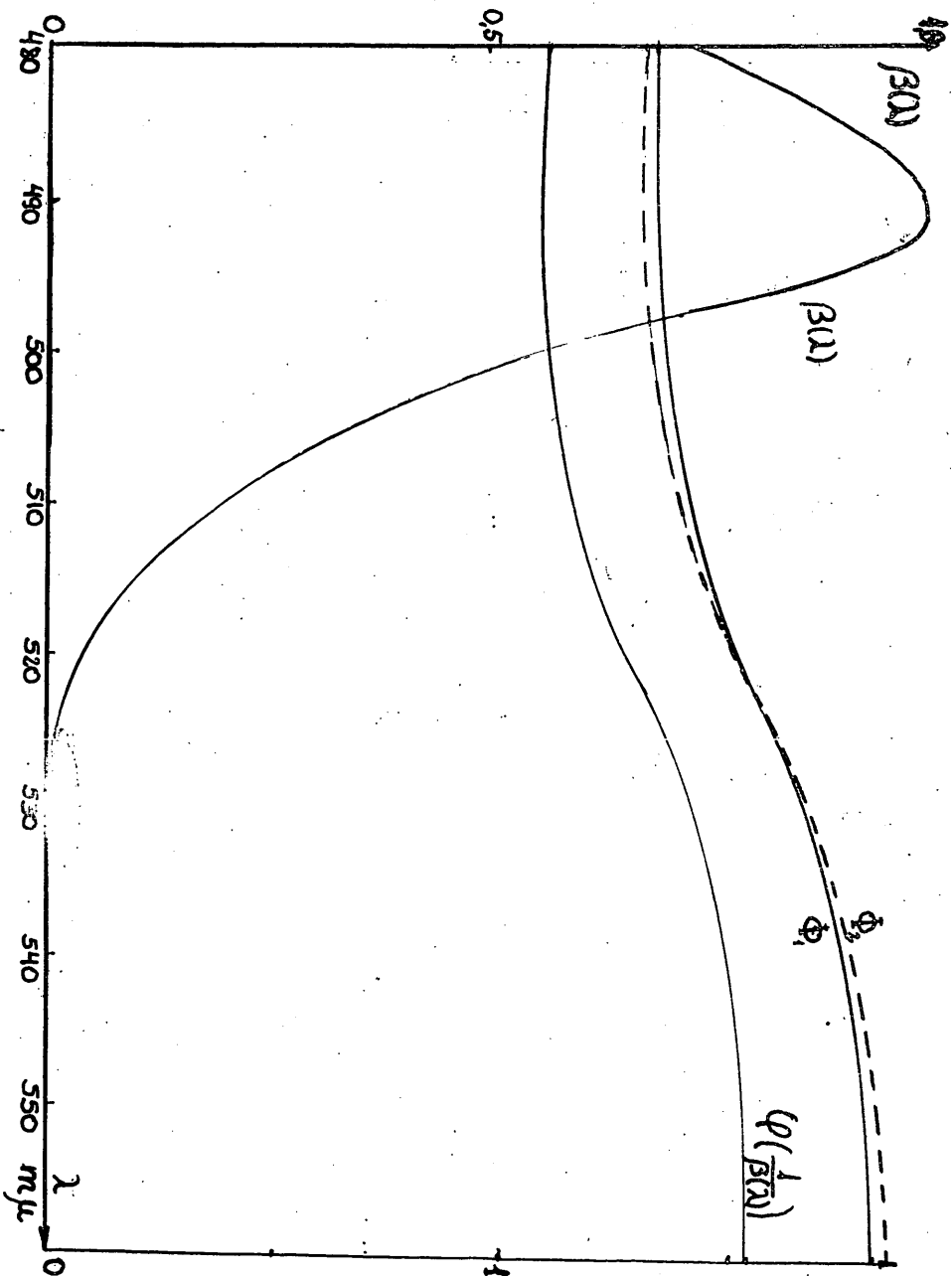
Irodalom

1. A. Budó und I. Ketskeméty : Acta Phys. Hung. 7, 207 (1957).

2. B. M. **Верахович** : Изв. АН СССР, серия физ., 23, 40 (1959).



1. ábra



2. ábra