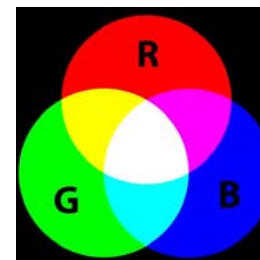


Lumineszcencia - Fényforrások

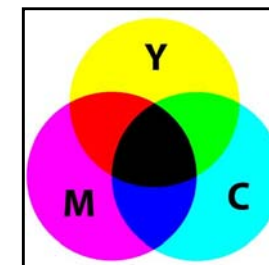
Fidy Judit
Egyetemi tanár
2015, November 5

Kiegészítés: színkeverés

Alapszínek additív keverése



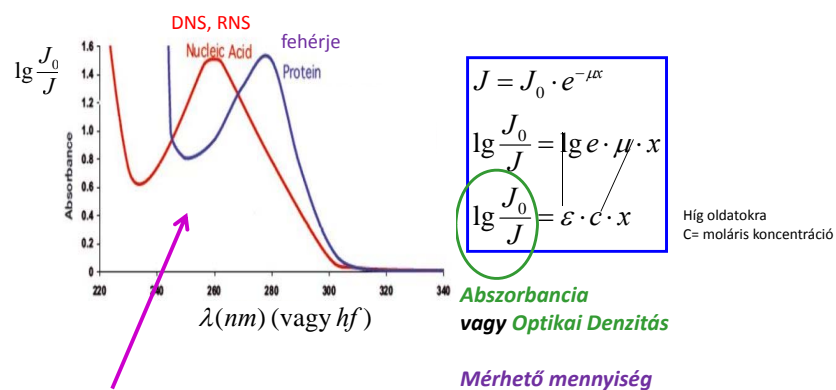
Alapszínek kiegészítő színeinek keverése: Szubtraktív keverés



Emlékeztető.....

Abszorpciós spektroszkópia - spektrofotometria

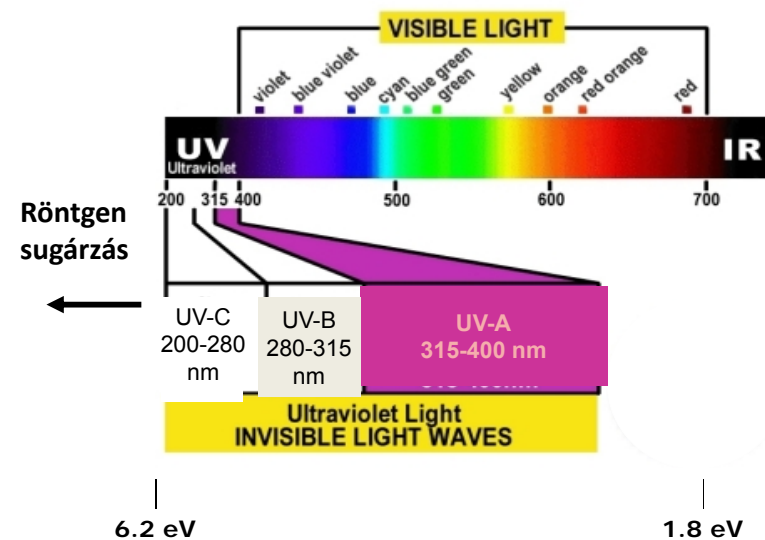
Milyen fotonenergiákon van abszorpció – a molekula elektronállapotaitól függ



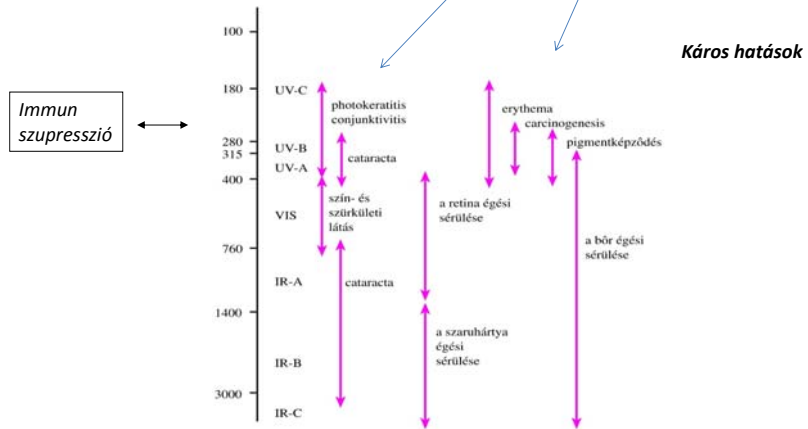
Abszorpciós spektrum

Az emberi szervezet és a Fény

Az UV tartomány hatásai szempontjából különösen fontos

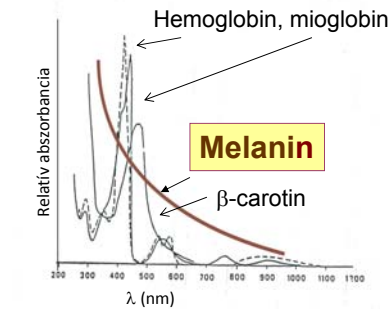


A fény-elnyelés elsődleges célszervei : szem, bőr



Pozitív hatások: D vitamin szintézis (UVA); VIS tartomány stimuláló hatása :hormon-szint, immun rendszer, anyagcsarefolyamatok, sebgyógyulás, stb..... Molekuláris alapok nem ismertek

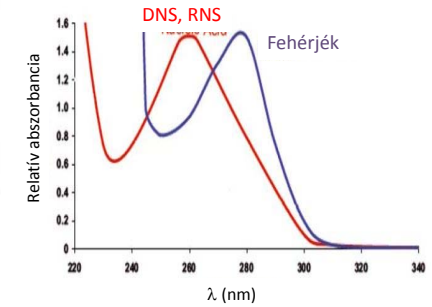
Molekuláris szintről indulva – mi az ami elnyeli a fényt?



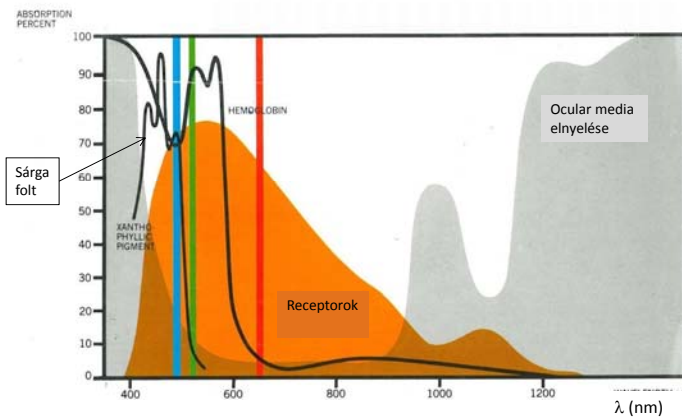
+Exogén kromofórok

- ételfestékek
- gyógyszerkomponensek
- kozmetikumok
-

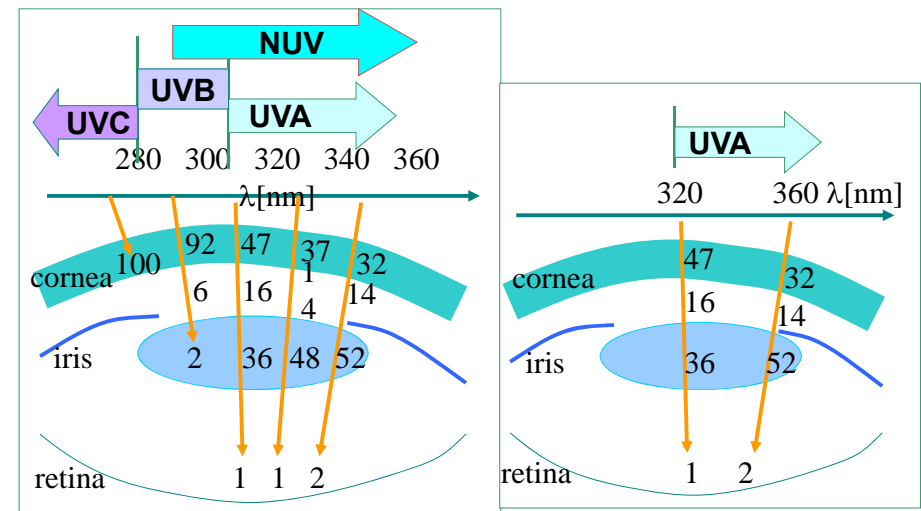
Endogén kromofórok



Fény-elnyelő molekulák a szemben

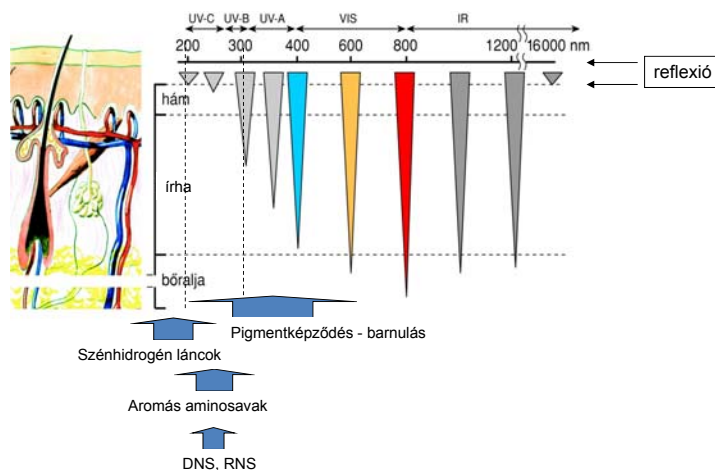


Az UV tartomány veszélyességének alapjai - szem



A fény elnyelődése a bőr rétegeiben – behatolási mélység

Hosszabb hullámhosszak mélyebbre hatolnak, de csak a bőr aljáig!



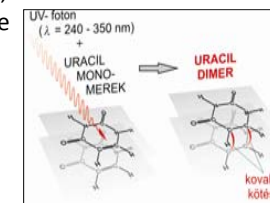
A fényelnyelés lehetséges következményei: fotokémiai reakciók gerjesztett állapotból

UV-elnyelés direkt hatása → DNS, RNS sérülés: pontmutációk

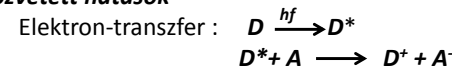
Pirimidin bázisok fotodimerizációja: citozin, timin uracil

Nukleotid bázisok és fehérjék keresztkötése

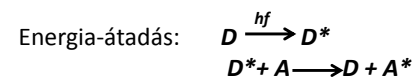
Nukleotid bázisok fotohidratációja



Közvetett hatások



reaktív szabad gyökök



A=oxigén $A^*=$ reaktív szinglet oxigén

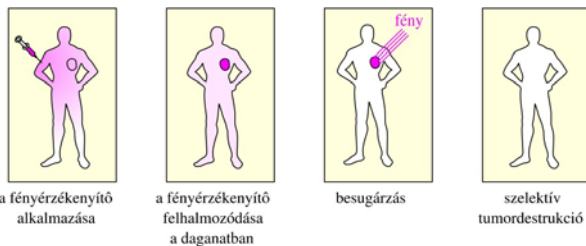
Fotoszenzibilizátorok terápiás alkalmazása

Fotoszenzibilizátor molekula:

nagy hatásfokkal gerjesztődik

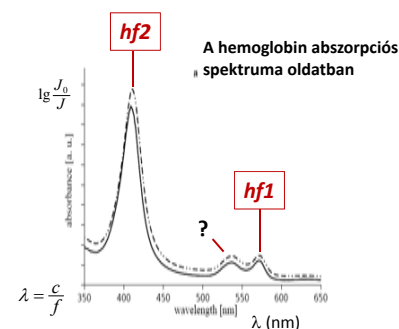
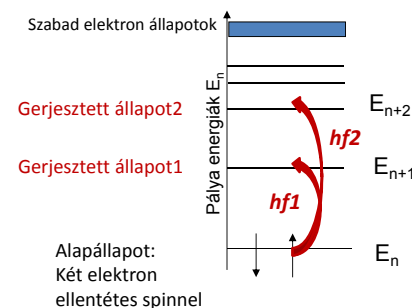
nagy hatásfokkal kelt szinglet oxigént vagy szabad gyököt

szelektíven célbajuttatható



Vissza a fényabszorpcióhoz.....

Az abszorpciós spektrum értelmezése

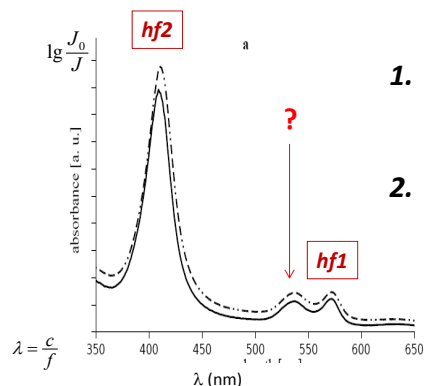


A séma egyszerűsítései:

- a betöltött pályák közül csak a legfelső pályát tüntetjük fel: E_n
- a legfelső pályán két elektron van – a festékek legtöbbje ilyen

A séma kiegészítésre szorul! Problémák:

$$\Delta\varepsilon = hf \text{ teljesül, DE}$$



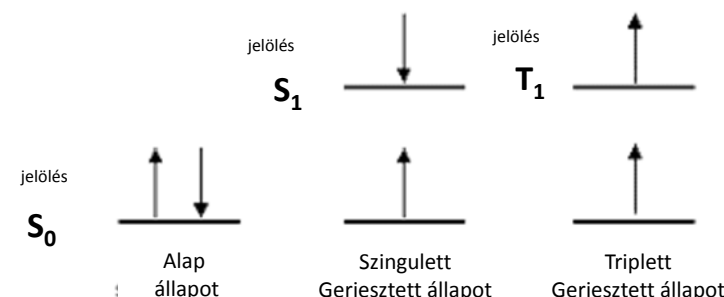
1. Miért különböznek abszorbanciában az abszorpciós átmenetek?
2. Éles abszorbancia maximumok helyett széles „sávok” vannak!

Válasz1: az elektronok gerjesztési átmeneteinek valószínűsége függ attól, hogy milyen kvantumszámú pályák kombinálódnak →
→ kiválasztási szabályok vannak

Válasz2 előtt definíciók:

Szingulett állapot: a molekula összes elektronja párokban $\sum_j s_j = 0$
kompenzált spinű

Triplett állapot: egy elektron-pár van azonos spinnel $\sum_j s_j = 1$



Gerjesztésnél: $S_0 \rightarrow S_1$ vagy $S_0 \rightarrow S_2$
 $S_0 \rightarrow T_1, T_1 \rightarrow S_0$
Tiltott átmenet

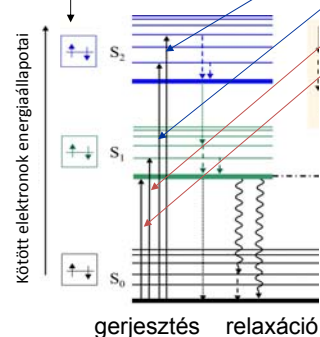
Aromás szénhidrogének elektron-átmenetei kiegészítve a vibrációs állapotokkal

A két legfelső elektron spin-állapotai. Gerjesztett állapotban az egyik az alap-, a másik a gerjesztett állapot spin-állapotát jelzi

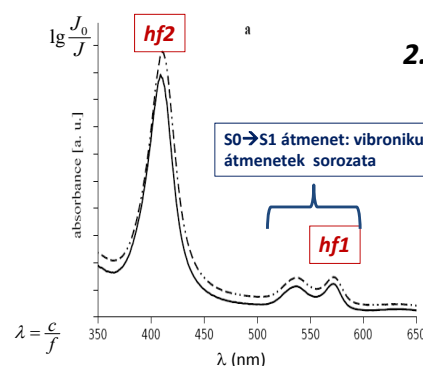
Abszorpciós átmenetek:
Széles skála! A molekulák vibrációs módusai kihatnak az elektron-állapotokra: „vibronikus” átmenetek

2. Éles abszorbancia maximumok helyett széles „sávok” vannak!

A vibronikus átmenetek még nem magyarázzák meg a sávokat: diszkrét energiák sorozatait mutatják



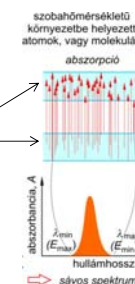
Az elektron-állapotok sémáját molekulákra ki kell egészíteni a vibrációs állapotokkal



$\Delta\varepsilon = hf$ teljesül, de mégis:

2. Éles abszorbancia maximumok helyett széles „sávok” vannak!

Kiszélesedés a környezet sokfélesége miatt az átmenet pillanatában



Válasz2: kétféle ok: 1. molekulákban vibronikus átmenetek
2. a környezet B.eloszlása energianívókon → a gerjesztett molekula körüli elektromos tér sokfélesége →
→ az elektromos tér perturbálja az elektron-állapotokat

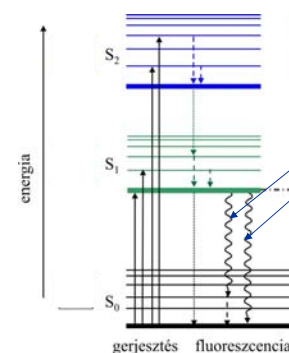
Fényemisszióra vezető jelenségek - áttekintés

- Spontán fotonemisszió gerjesztett elektronállapotból:
Lumineszcencia
- Fény-emisszió indukált emisszió révén: LASER (jövő héten)
- **Hőmérsékleti sugárzás**
- LED (múlt héten): elektronok és lyukak elektromos tér által indukált rekombinációja félvezető diódákban

Spontán fényemisszió gerjesztett elektronállapotból: Lumineszcencia

Két fajtája: $S_n \rightarrow S_0$ átmenet **Fluoreszcencia**
 $T_1 \rightarrow S_0$ átmenet **Foszforeszcencia**

Fluoreszcencia

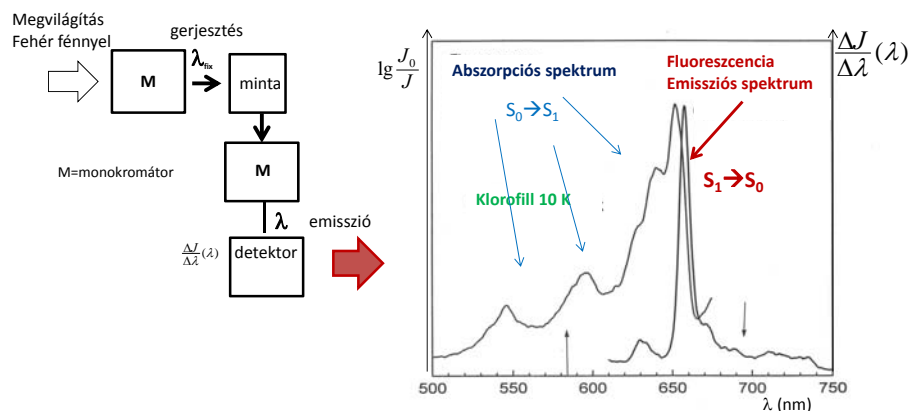


Relaxáció fotonemisszióval szingulett állapotok között

1. Kasha -szabály

Környezetükkel kölcsönható molekulák fluoreszcencia emissziója a **legalsó gerjesztett elektronállapot legalsó vibrációs szintjéről** történik az alapállapot vibrációs szintjeire, bármilyen magasabb nívóra is történt a gerjesztés.

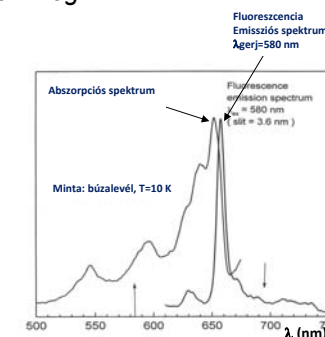
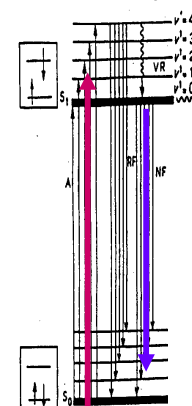
2. Fluoreszcencia spektroszkópia



Fluoreszcencia gerjesztési spektrum: $\frac{\Delta J}{\Delta \lambda}(\lambda_{fix})$ a λ_{gerj} függvényében \rightarrow
 \rightarrow arányos az abszorpciós spektrummal

3. Stokes-shift

Az abszorbeált és emitted fotonenergiák átlagai az emisszió előtti relaxáció és a vibrációs állapotok miatt nem egyeznek meg



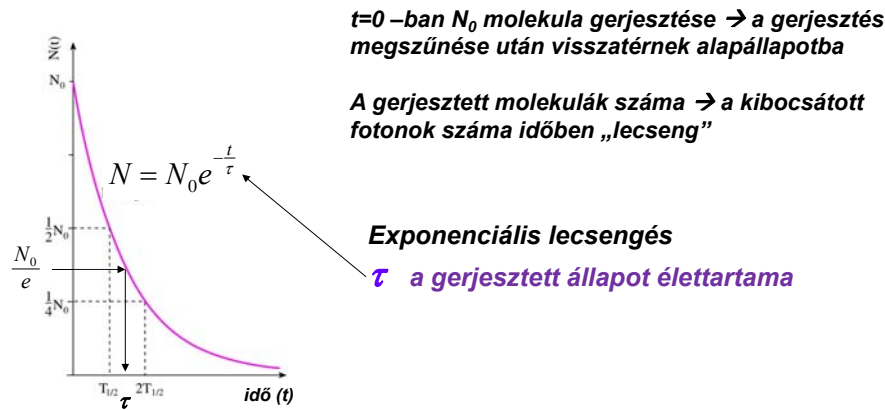
$$hf_{abs} > hf_{fluo}$$

$$\lambda_{abs} < \lambda_{fluo}$$

Az abszorpció az S_0 nívó legalacsonyabb vibrációs szintjéről indul szobahőmérsékleten

A maximum-helyekre

4. A gerjesztett állapot **élettartama**– fluoreszcencia lecsengés

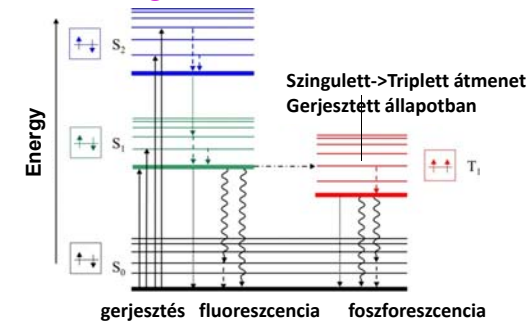


A szingulett gerjesztett állapot (S_1) élettartama rövid $\sim 10^{-9}$ s

Foszforeszcencia

A kiválasztási szabályok tiltják a spin-állapot megváltozását gerjesztéskor és spontán emisszióánál: $S_0 \rightarrow T_1$ és $T_1 \rightarrow S_0$ átmenetek nagyon kis valószínűségűek

Jablonski diagram



1. A triplett gerjesztett állapot **élettartama**

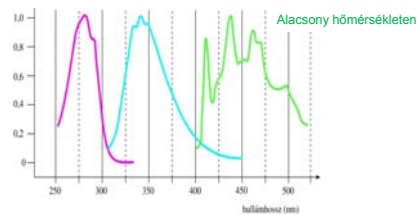
A $T_1 \rightarrow S_0$ átmenet igen kis valószínűségű \rightarrow hosszú élettartam: $\mu\text{s} - \text{s}$ **metastabil állapot**

2. Az abszorpció, a fluoreszcencia- és a foszforeszcencia-emissziós spektrumok összehasonlítása

Példa: **Triptofán aminosav** (normalizált spektrumok)

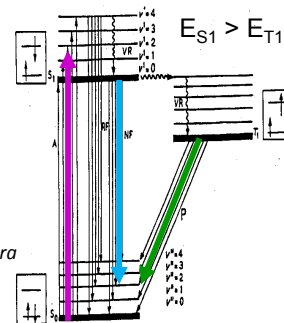
abszorpció fluoreszcencia foszforeszcencia

$$\lambda_{\text{max}} < \lambda_{\text{max}} < \lambda_{\text{max}}$$



A **foszforeszcencia** emisszió tipikusan **igen kis intenzitású**

Hosszú élettartam \rightarrow sok lehetőség más fajta energialeadásokra



Lumineszcencia alkalmazások

Sokféle lehetőség a spontán emissziót megelőző gerjesztett állapot létrehozására

- Fény foton elnyelése: **fotolumineszcencia**
- Kémiai reakció energiája: **kemolumineszcencia - biolumineszcencia**
- Ütközés elektromos térrel gyorsított töltött részecskékkal: **elektrolumineszcencia**
- Mechanikai deformáció energiája: **tribolumineszcencia**
- Termikus gerjesztés (B.eloszlás): **termolumineszcencia** (lab. gyakorlat)

Mégis: a természetben kevés lumineszcens molekulát találunk --- MIÉRT?

$$\Phi_F = \frac{N_{\text{fluo}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{k_{\text{fluo}}}{k_{\text{fluo}} + k_{\text{vibr}} + k_{\text{kolcs.h}}} \approx \int F(f) df = J_{\text{fluo.sáv}}$$

↑
Fluoreszcencia
Kvantum-hatásfok

k : a relaxáció sebessége (foton-emisszió, vibrációs állapotok gerjesztése, kölcsönhatás más molekulákkal)

$$\tau = \frac{\Phi}{k_{\text{fluo}}} = \frac{1}{k_{\text{fluo}} + k_{\text{vibr}} + k_{\text{kolcs.h}}}$$

↑
élettartam

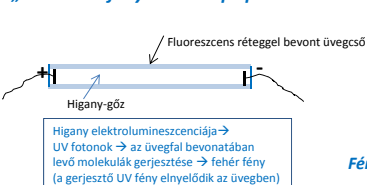
A legtöbb molekula nem fényemisszióval relaxál gerjesztett állapotból

1. Fényforrások a mindennapokban



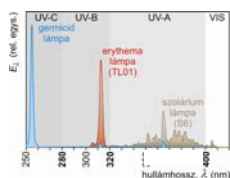
Fénycsövek: elektrolumineszcencia és fotolumineszcencia kombinációja

„F-tubes” –fénycső a Nap spektrumát célozza meg



Fénycső kompakt formája

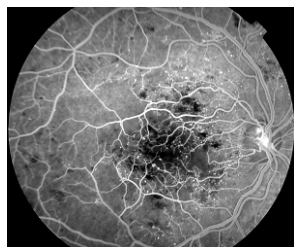
2. Speciális lámpák/fényforrások – az emisszió hullámhossztartománya alapján



Különböző nyomású Hg-gőz lámpák elektrolumineszcenciája

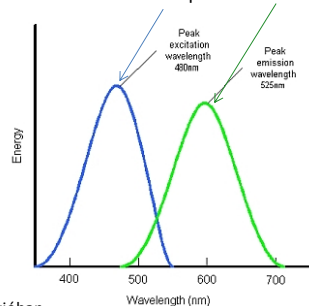
- alacsony nyomás: Germicid lámpa – $\lambda = 254 \text{ nm}$ → DNS-mutációk, törések bacteria → baktérium-ölő hatás: mikrobiológiai laboratóriumok sterilizálása
- közepes nyomás. Erythema lámpa – $\lambda = 280 - 320$ $\lambda \sim 310 \text{ nm}$ → psoriasis, vitiligo kezelése
- nagy nyomás: Solarium lámpák, fényforrások fotoszenzibilizátorok gerjesztéséhez → dermatológia

Angiográfia fluoreszcens festéssel



Vérerek jelzése fluoreszcein-festékkel, vizsgálat: reflexióban, A megvilágító fény filterrel kiszűrhető a Stokes shift alapján

Fluoreszcein abszorpciós és emissziós spektruma

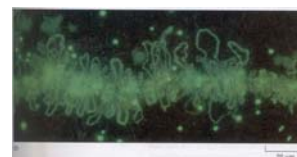


4. Kvalitatív és kvantitatív analízis fluoreszcencia emissziós spektrum alapján

- lab.gyakorlat: a spektrum jellemző a kibocsátó ionra, atomra → azonosítás
- orvosi laboratóriumokban: láng fotométer → az emissziós vonalak intenzitásának mérése → kvantitatív analízis (Na, K, Li mennyiség vizeletről)

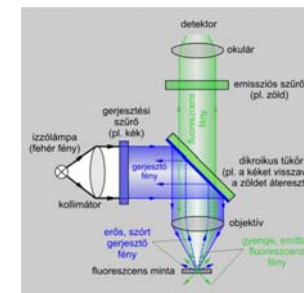
3. Fluoreszcencia-mikroszkópia – élettudományokban és diagnosztikai alkalmazások

Alapja: a szövetekben igen kevés fluoreszkáló molekula van → szelektív fluoreszcens festés után a kötődés helyét fluoreszcencia alapján leképezhetjük

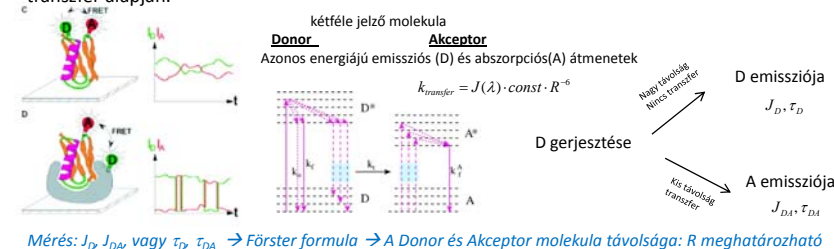


A gén-expresszió egy állapota: az RNS-re kötődő fehérjék zöld fluoreszcenciája alapján az RNS kirajzolódik.

Konfokális mikroszkóp



FRET: fluoreszcensen jelzett molekulák távolsága mérhető Förster-típusú rezonancia energia-transzfer alapján.



Hőmérsékleti sugárzás – összefoglalás (korábbi előadás)

Minden test bocsát ki elektromágneses sugárzást mivel az alkotó részecskék vibrációs mozgásai során gyorsuló töltések és rezgő dipólusok keletkeznek, amely jelenségek elektromágneses sugárzás forrásai.

Kirchhoff törvény: a hőmérsékleti sugárzás emisszióképesége és abszorpcióképesége összefügg, hányadosuk minden testnél (i és j) minden λ -án állandó

$$\frac{M_{\lambda,i}}{\alpha_{\lambda,i}} = \frac{M_{\lambda,j}}{\alpha_{\lambda,j}} = \text{const.}$$

$$M_{\lambda} = \frac{\Delta P}{\Delta A} = (J_{\text{emitted}})$$

A teljes térszögben λ hullámhosszon emittált intenzitás

$$\alpha = \frac{E_{\text{abszorbeált}}}{E_{\text{teljesbeeső}}}$$

Abszorpcióképeség



Abszolút fekete test: minden energiát elnyel

$\alpha = 1$ (maximum) \Rightarrow **M kibocsátott teljesítmény is maximális**

Az emberi test 95% fekete test

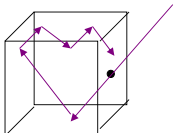
Stefan –Boltzmann törvény:

$$M_{\text{összes}} = \sigma \cdot T^4$$

$$\sigma = 5.7 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$$

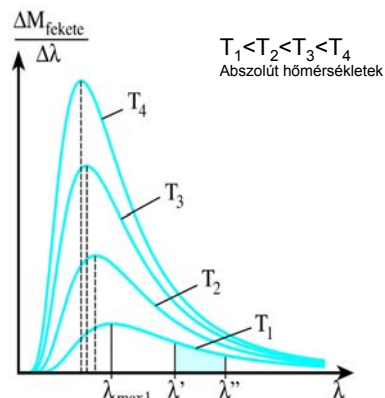
Wien-féle eltolódási törvény:

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = \text{const}$$



Fekete test: fémdoboz egy kis nyílással.

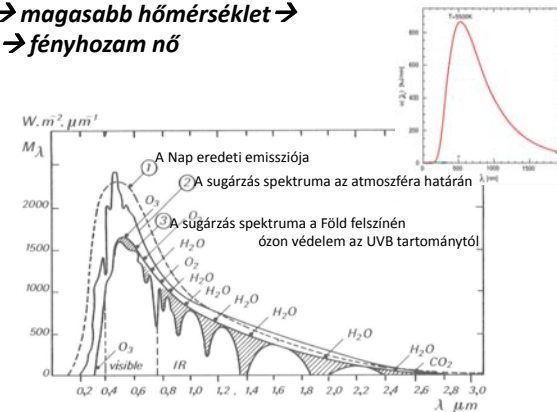
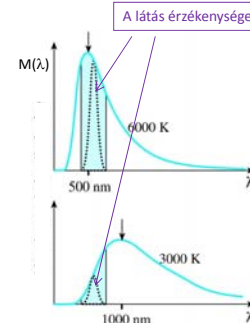
A belépő fénysugár reflexió útján soha nem tud kilépni: „teljesen elnyelődik”



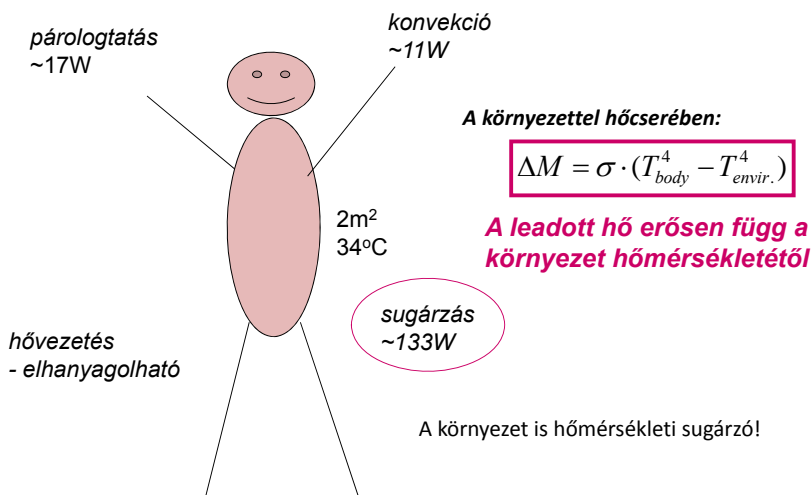
Hőmérsékleti sugárzás a gyakorlatban

1. Fényforrások

- Nap 5500-6000 K es fekete test + ózon védelem (UVB -!)
- izzószálas égők (~3000 K): energia nagy része nem a VIS tartományban halogén gáz-védelem \rightarrow magasabb hőmérséklet \rightarrow fényhozam nő

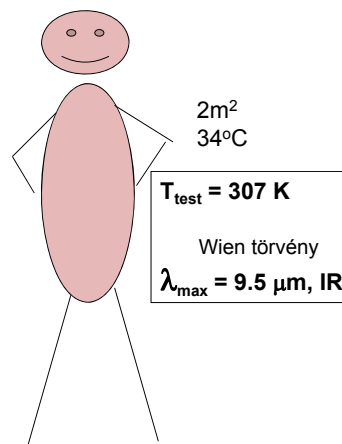


2. Az emberi szervezet hőegyensúlya



3. Diagnosztikai alkalmazások

700 K (430 C) alatt a sugárzás az IR tartományba esik



Teletermográfia

Adott felület felett IR kamerával 2D intenzitástérkép felvétele \rightarrow hőmérsékleti eloszlás \rightarrow színkódolt hőmérséklet térkép az adott felületről

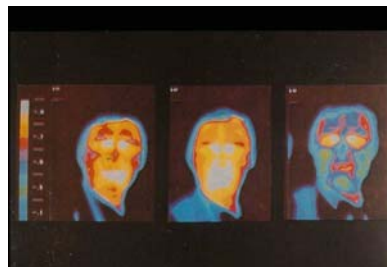
Gyulladásos gócek, vérellátási változások, anyagcserezavarok tumoros szövetekben \rightarrow hőmérsékletváltozások \rightarrow diagnosztika

Szín-kódolt hőmérsékleti térképek

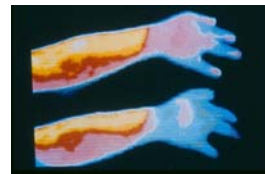
Példák



Kamionsofőr fáradása a vezetésben
reggel délben este



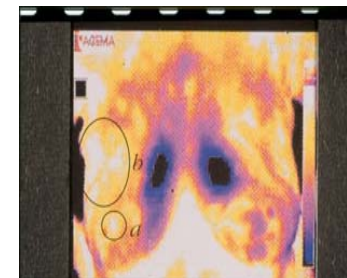
Diagnosztika teletermográfia alapján



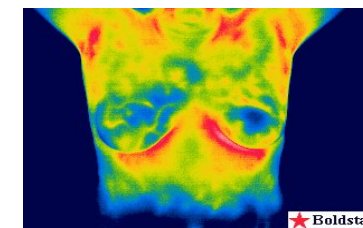
Cigarettázás: beszűkült vérerek



Gyulladások és trombózis



mellrák



Egy egészséges kutya.....

Köszönöm a figyelmet!