

Elektromágneses sugárzások és biológiai rendszerek

Ionizáló és nem-ionizáló sugárzások

Dr. Fidy Judit
egyetemi tanár
2016 Március 2

Mai kérdés:

Milyen jelenségre vonatkozhat az alábbi képlet, és ennek megfelelően mi lenne a betűk jelentése:

$$\frac{n_i}{n_k} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

Két kérdés, két válasz – prémiumpont lehetősége

Sugárzások és biológiai rendszerek

Ionizáló és nem-ionizáló sugárzások

↓
Látható fény (nem ionizáló)

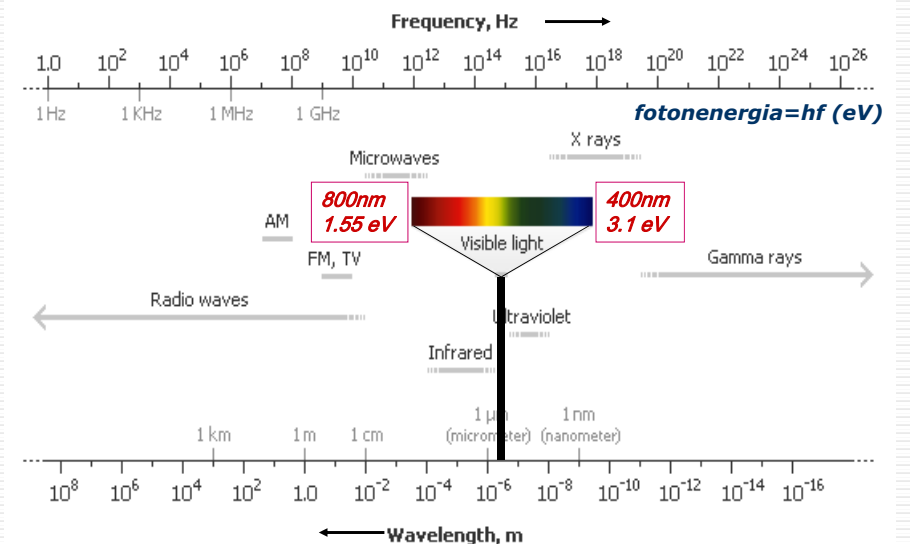
Röntgensugárzás
(Röntgen-cső, szerkezetvizsgálat, diagnosztika)

(Magsugárzások és nagy energiájú röntgen sugárzás orvosi alkalmazásai → „Orvosi fizika” MSc)

Fény – Röntgen sug. : elektromágneses hullámok

Logaritmikus skála

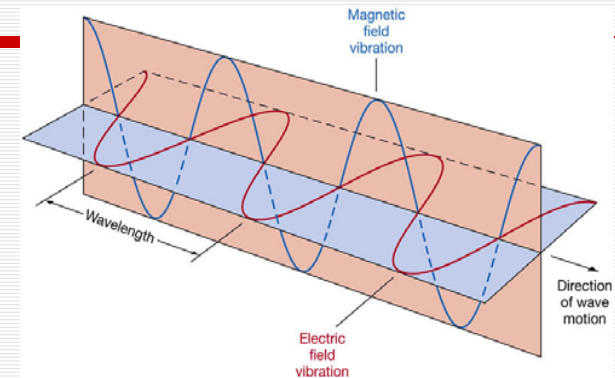
$10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nanometer}$



emlékeztető

$$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Joule}$$

Elektromágneses hullámok - emlékeztető

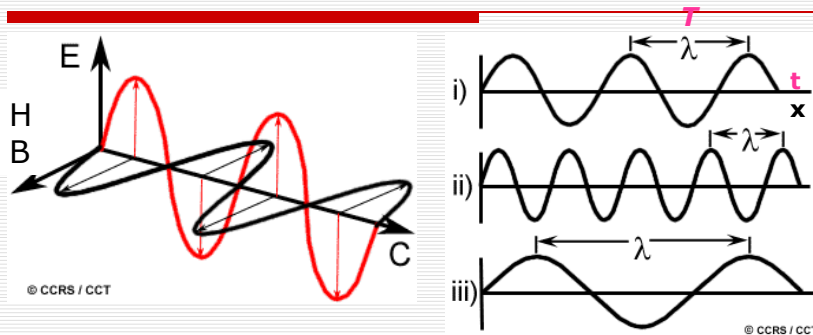


$$E = E_{\max} \cdot \sin \left(2\pi \frac{t}{T} + 2\pi \frac{x}{\lambda} + \Phi \right)$$

$$B = B_{\max} \cdot \sin \left(2\pi \frac{t}{T} + 2\pi \frac{x}{\lambda} + \Phi \right)$$

Az elektromos és mágneses térnek azonos a fázisa és a periodicitása (T, λ)

EM hullámok fontos tulajdonságai



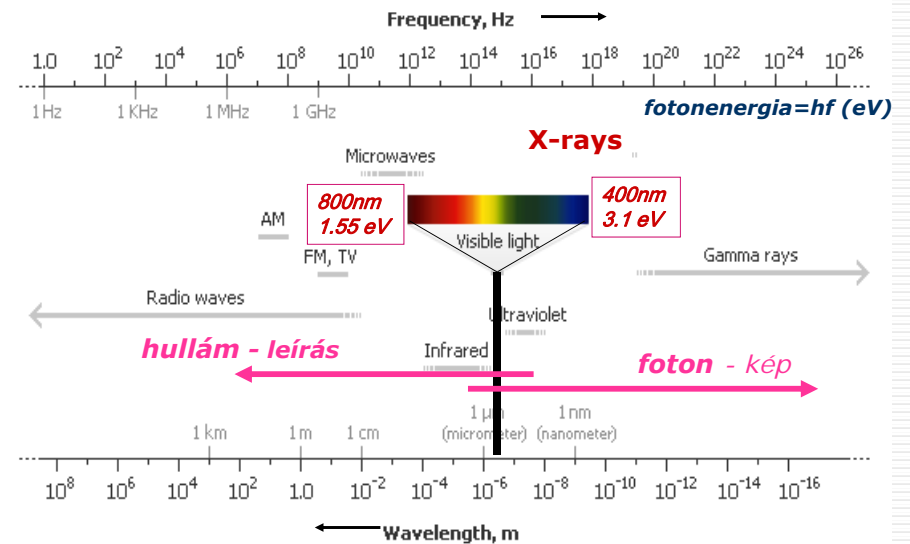
$$c = \lambda / T, f = 1/T, c = f\lambda (\text{m/s})$$

$$c = 299,792,458 \text{ m/s vákuumban}$$

$$c = \frac{E}{B}$$

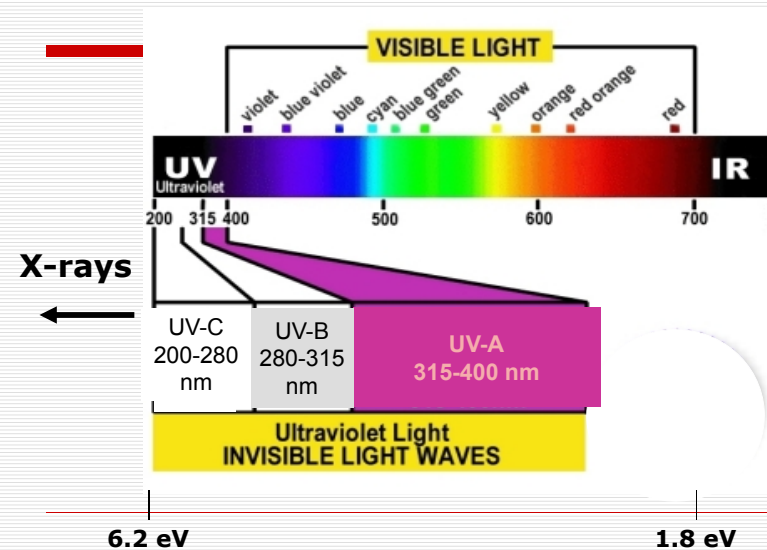
Elektromágneses hullámok – kettős természet ?

Logaritmikus skála



A fény természete, elnyelődés és emisszió

A fény hullám paraméterei



A fény biológiai hatásai

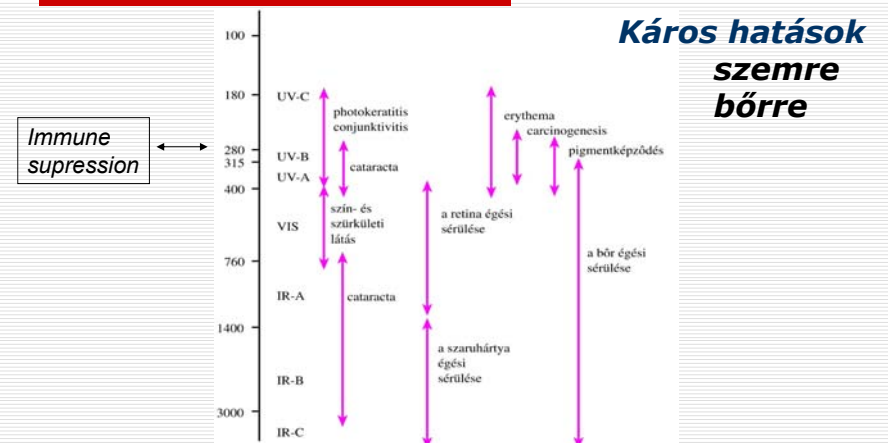
Szempontok:

Mi nyeli el? Milyen mélyre jut?

Milyen szerveket ér fény?

Fénnyel kiváltott reakciók, terápiás beavatkozások

A fény biológiai hatásai Mit ér közvetlenül fény?



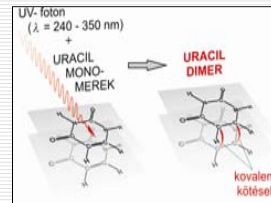
A fény biológiai hatásai

Mit ér közvetlenül fény?

Direkt fotokémiai hatások → **genetikus anyag:**
az elnyelt foton közvetlenül vezet kémiai átalakuláshoz

- UV fotodimerizáció DNS, RNS-ben (timin, citozin, uracil)
- fotohidratáció
- DNS-fehérje keresztkötés

gén-állomány sérülése
sejtpusztulás



A fény biológiai hatásai

Mit ér közvetlenül fény?

Pozitív hatások

szemre
bőrre → Szervezetre ?

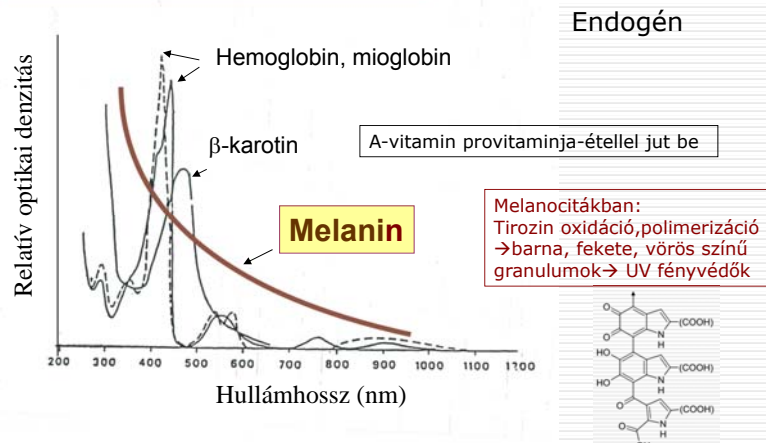
Ismert hatások:

- D-vitamin szintézis (UV-A)
- anyagcsere, hormonrendszer, immunrendszer stimulálása (VIS)
- téli depresszió & melatonin hormon túltermelése

..... Sok az ismeretlen tényező!

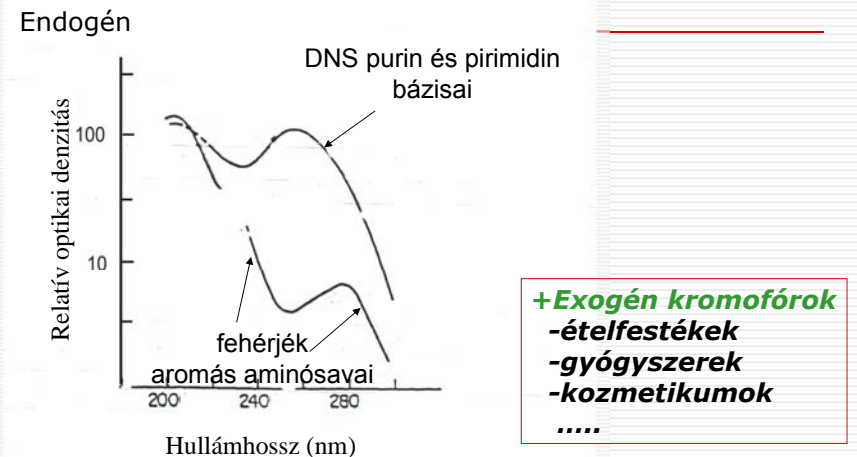
A fény biológiai hatásai

Milyen molekulák nyelik el?



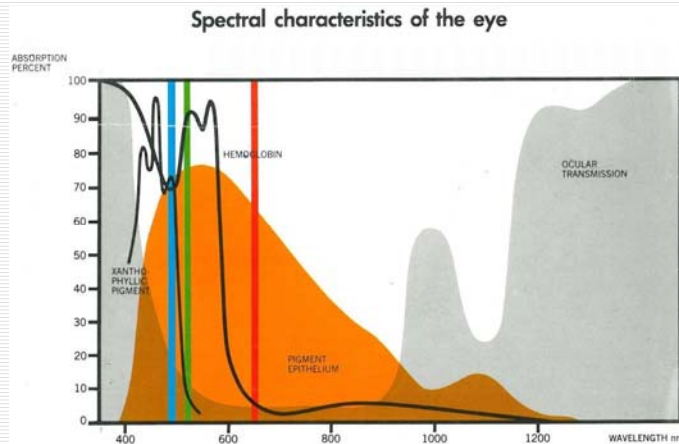
A fény biológiai hatásai

Milyen molekulák nyelik el?



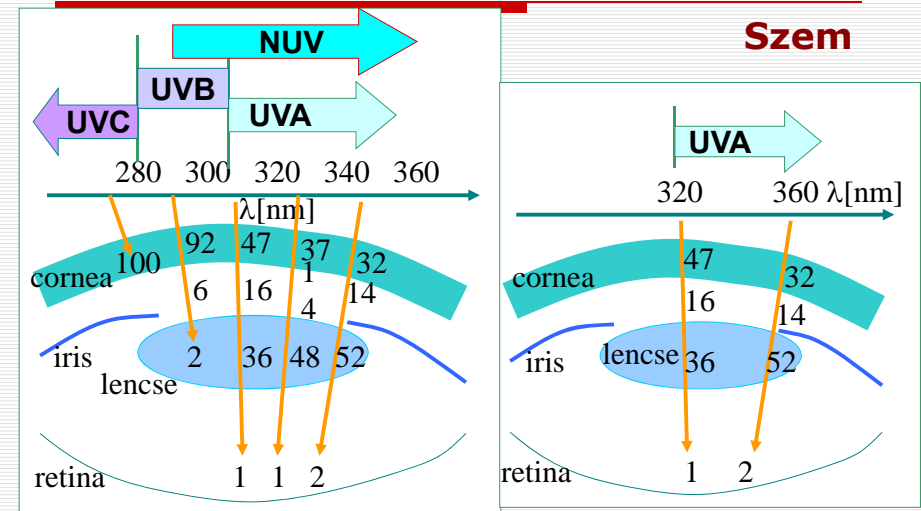
A fény biológiai hatásai

Milyen molekulák nyelik el?



A fény biológiai hatásai

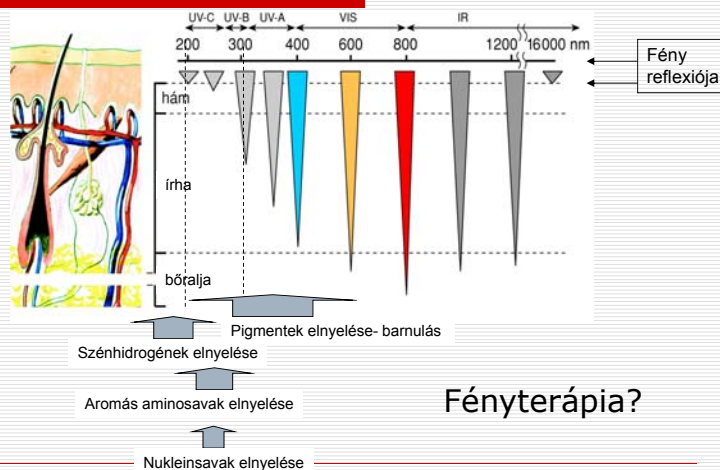
Behatolási mélység?



A fény biológiai hatásai

Behatolási mélység?

Bőr



Fényterápia?

A fény biológiai hatásai

–fény mint terápiás „eszköz”

1. Sejtpusztítás fotokémiai mechanizmusokkal

Indirekt fotokémiai reakciók

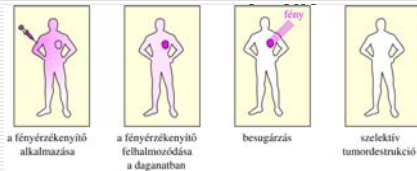


A fény biológiai hatásai –fény mint terápiás „eszköz”

Terápiás alkalmazások: rákos sejtek elpusztítása

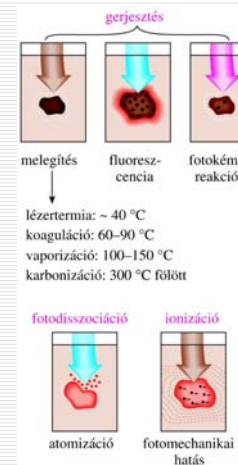
fényérzékenyítőkön keresztül

- specifikus kötődés + száloptika+lézerfény

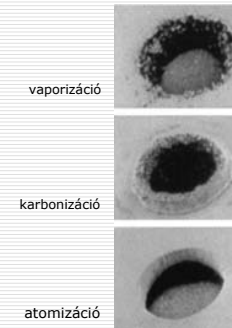


**- bőrgyógyászati alkalmazások
felületi kezelések**

2. Lézerek sebészeti alkalmazása: „fénykés” elnyelés → energia → felmelegedés → karbonizáció → vágás



IR lézerek: szöveti víztartalom elnyelése
UV-lézerek: felületi szerves molekulák elnyelése



Látáskorrekciós műtétek

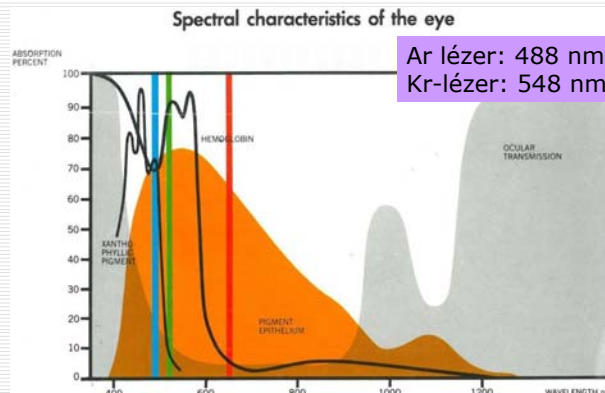


LASEK

Laser Epithelial Keratomileusis

Lézerek sebészeti alkalmazása

elnyelés --- energia --- felmelegedés
szem-alkotó szövetek specifikus elnyelése



Ar lézer: 488 nm, 514 nm
Kr-lézer: 548 nm, 647 nm

Vérerek elzárása a szemfenéken fotokoagulációval
(alacsonyabb T → fehérjék denaturációja → asszociátumok)

A LASER

Nemcsak erősítő, hanem speciális fényforrás

A lézer-fény speciális tulajdonságai

- monokromatikus $\Delta f/f \sim 10^{-10}$ ($\leftrightarrow 10^{-6}$)
- koherens : nagy a koherencia-hossz ($10^3 \text{ m} \leftrightarrow 10^{-3} \text{ m}$)
- kis divergencia (néhány szögperc) → jól fókuszálható
- nagy intenzitás
átlagos intenzitás \leftrightarrow impulzus-intenzitás

A fény terjedésének és anyagi kölcsönhatásainak értelmezéséhez **mind a hullám- mind a foton-leírást használjuk**

Kettős természet

- **hullám**

Huygens elv, diffrakció, **interferencia**

- **részecske: foton** (energia-kvantum)

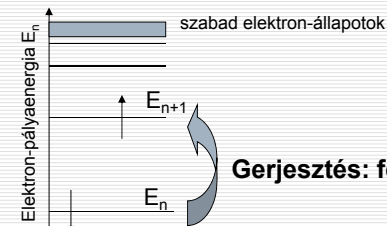
fotoelektromos hatás, energiaátadás anyagoknak kvantált energiaadagokban, kölcsönhatásokban **partnere az elektron**

A fényelnyelés modellje

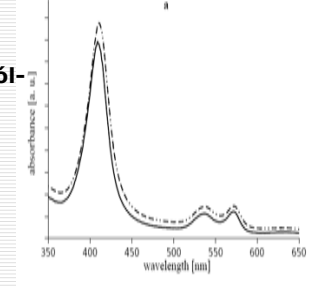
Fény-foton koncepció

$$h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

A fény-elnyelés mértéke függ a hullámhossztól-fotonenergiától



Hemoglobin molekula oldata
Abszorpciós spektrum

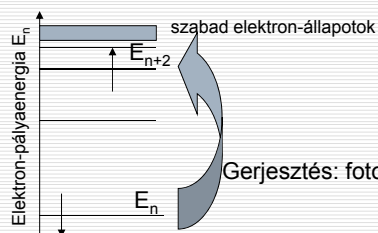


Fény-foton koncepció

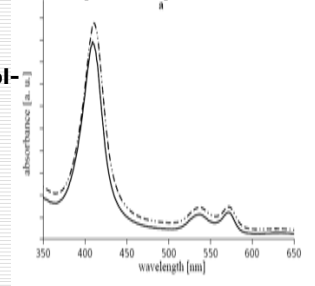
anyaggal való kölcsönhatás magyarázata

$$h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

A fény-elnyelés mértéke függ a hullámhossztól-fotonenergiától

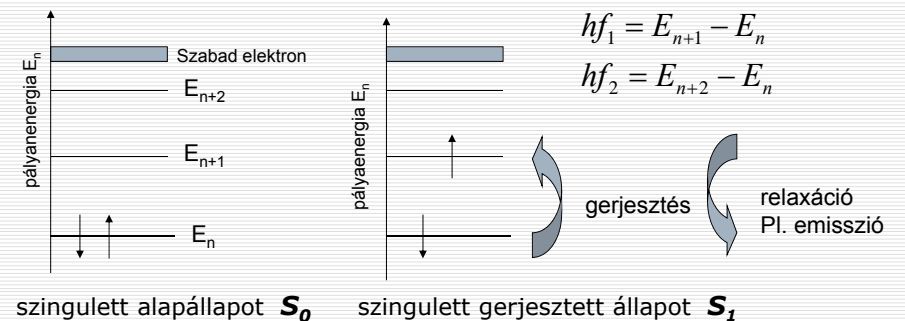


Hemoglobin molekula oldata
Abszorpciós spektrum



Fényfoton elnyelése - spontán emissziója

használt sémák, jelölések



Szingulett állapot (singlet): $\sum_i s_i = 0$

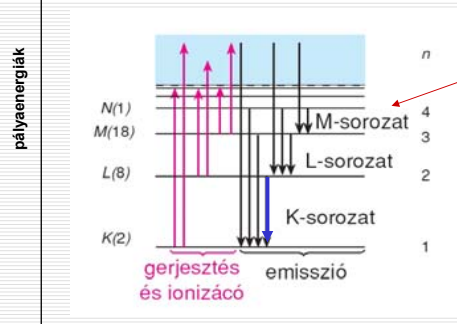
Sematikus ábrázolás: csak a legfelső betöltött nívó elektronjai

Optikai elektron-átmenetek

FOTON ↔ ELEKTRON

abszorpció és emisszió
foton-képben

Sok-elektronos rendszerek elektron-energiái
Egyszerű példa: **Cu atom**



Optikai foton-energia (~2-3 eV)
elnyelése - emissziója
a legkülső - leglazábban kötött
elektronokat érinti

$E_{K\alpha} \sim 8 \text{ keV}$ (L → K átmenet)
Röntgen-tartomány!

Fényfoton elnyelése – emissziója

Mérés: optikai spektroszkópia

-Elnyelési
-Abszorpciós spektrum

-Kibocsátási
-Emissziós spektrum

$(\frac{1}{2}mv^2)$ - részecske-sugárzás

$$hf = h \frac{c}{\lambda} = hc \frac{1}{\lambda}$$

[eV] $\frac{1}{\lambda} [\text{cm}^{-1}]$

hullámszám

SPEKTRUM

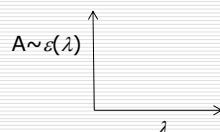
elnyelés
v. kibocsátás
valószínűsége

energia
pl. részecske-energia
fotonenergia

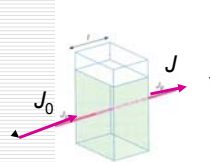
IR- VIS – UV
Optikai spektroszkópia

Milyen fény-fotonok gerjesztenek?

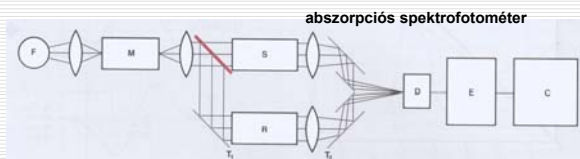
Mérés: optikai abszorpciós spektrum



$$J = J_0 e^{-\mu x}$$



fényintenzitás



abszorpciós spektrofotométer

Lambert-Beer törvény

híg oldatokban az abszorbancia arányos a koncentrációval

A= Abszorbancia
D= Optikai denzitás

$$\lg \frac{J_0}{J} = \lg e * \mu * x = \varepsilon(\lambda) * c * l$$

Moláris extinkció – függ a
-fotonenergától
-anyagi minőségtől

Küvette
vastagsága

Koncentráció

Milyen fotonok gerjesztenek?

$\varepsilon(\lambda)$ Moláris extinkció kvantumkémiai értelmezése:
„Átmeneti dipólus-momentum”

Egy elektronátmenet valószínűségét a kiindulási és a végső elektron-vibrációs pálya
kvantumszámai határozzák meg (hullám-kép):

kiválasztási szabályok

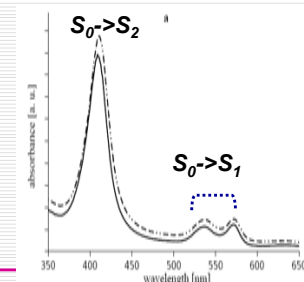
Mennyit változhatnak a kvantumszámok?

$\Delta n =$ bármennyi, $\Delta l = +1$ vagy -1 , $\Delta m = 0$ vagy ± 1

$\Delta s = 0$

+ vibrációs módusok csatolása

Hemoglobin abszorpciós spektruma



Gerjesztési vagy spontán emissziós
átmenetben az elektron spinállapota nem változhat

Megengedett, és tiltott átmeneteknagy vagy kis valószínűségű
átmenetek

A kiválasztási szabályok kvantummechanikai háttere - olvasmány

Feltesszük, hogy az oldatot olyan fénnel világítjuk meg, amelyre teljesül a gerjesztési energia-feltétel

$$hf = E_{n+1} - E_n$$

Az elektronok a fény elektromos vektorának irányában elmozdulnak az energia-átmenet során. Mekkora a dipólusmomentum keltésének valószínűsége?

Az elektromos **dipólusmomentum várható értéke** az átmenet során?

állapotfüggvény

$$M_{a \rightarrow g}$$

Átmeneti momentum

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \theta(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \phi(\vec{R}_j)$$

$$\psi_a(x, Q) = \theta_a(x, Q) \phi_a(Q)$$

elektronok magok

Born-Oppenheimer közelítés

az elektronok mozgása független a magokétól: az állapotfüggvény szorzat-alakú

$$M_{a \rightarrow g} = \langle \psi_a | \hat{\mu} | \psi_g \rangle$$

A kiválasztási szabályok kvantummechanikai háttere

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_{mag} = \sum q_e^* \vec{r}_i - \sum z_j^* q_e^* \vec{R}_j$$

dipól operátor

$$\psi_a(x, Q) = \theta_a(x, Q) \phi_a(Q) \quad M_{a \rightarrow g} = \langle \psi_a | \hat{\mu} | \psi_g \rangle$$

komplex konjugált

$$M_{a \rightarrow g}(Q) = q_e \int \theta_a^*(x, Q) [\sum \vec{r}_i] \theta_g(x, Q) dx$$

$$M_{gn \leftarrow a0} = \int \phi_{a0}^*(Q) M_{ag}(Q) \phi_{gn}(Q) dQ \cong \bar{M}_{ag} \int \phi_{a0}^*(Q) \phi_{gn}(Q) dQ$$

Atomtörzsek vibrációs állapotai:

g, n -- a gerjesztett molekuláris elektronállapot n-ik vibrációs állapota

A kiválasztási szabályok kvantummechanikai háttere

$$M_{gn \leftarrow a0} = \int \phi_{a0}^*(Q) M_{ag}(Q) \phi_{gn}(Q) dQ \cong \bar{M}_{ag} \int \phi_{a0}^*(Q) \phi_{gn}(Q) dQ$$

Átmeneti valószínűség = $B_{g \leftarrow a}$ / Einstein
(indukált abszorpció)

$$B_{g \leftarrow a} = konst * M_{g, n \leftarrow a, 0}^2 = konst * \bar{M}_{g \leftarrow a}^2 * S_{g, n \leftarrow a, 0}^2$$

A spin-töltést egy faktoral veszik figyelembe

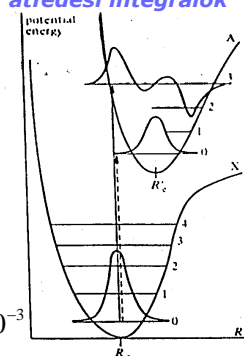
elektron-állapotok szimmetriája

a molekula torzulása gerjesztett állapotban

Nem ideális helyzetben:

$$f_{spin} \approx 10^{-8} \quad f_e \approx 10^{-1} \quad f_{vibr} \approx 10^{-1} - 10^{-3}$$

Franck-Condon
átfedési integrálok



Abszorpciós spektroszkópia biofizikai alkalmazások

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) * c * x$$

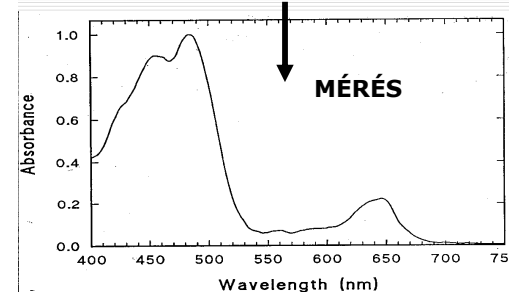
küvetta rétegvastagsága

moláris konc.

Abszorbanca
Optikai Denzitás

moláris extinkció

Molekuláris szerkezetvizsgálat



Az a-g átmeneti valószínűség

az összes vibrációs állapotokat tekintve

$$K_{spin} * |M_{a \rightarrow g}|^2 = const * \int \frac{\varepsilon(f)}{f} df$$

multiplicitás

hullámszám

Fontos mennyiségek

Oscillátor erő

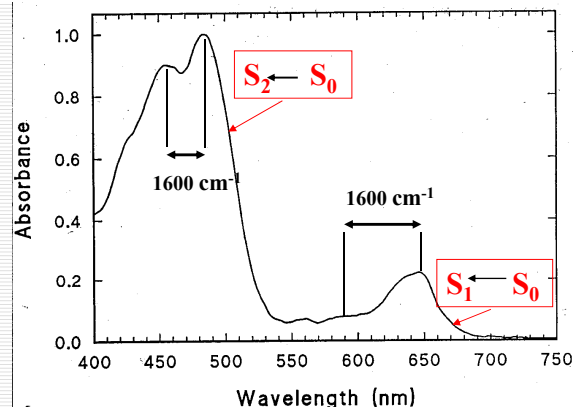
$$f = 4.3 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) * d\tilde{\nu}$$

$$hf = \text{fotonenergia (eV)} = 1234 \frac{1}{\lambda(\text{nm})}$$

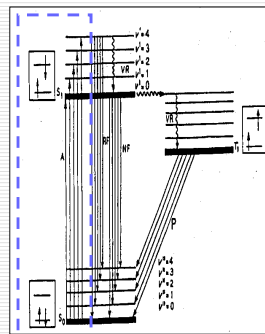
$$\text{Hullámszám (cm}^{-1}\text{)} = (1/\lambda(\text{nm})) * 10^7$$

pl. Vibrációk energiája
100 – 2000 cm⁻¹

Kloroplaszt spektruma



Elektronátmenetek és
molekuláris rezgések
gerjesztése



„vibronikus”átmenetek

Fényabszorpció – fényemisszió

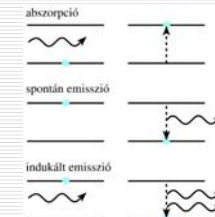
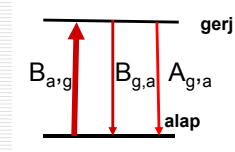
Fluoreszcencia: spontán fényemisszió gerjesztett állapotból azonos spinállapotú alapállapotba

Átmeneti valószínűségek

Einstein együtthatók: B_{ag} abszorpció

B_{ga} indukált emisszió

A_{ga} spontán emisszió

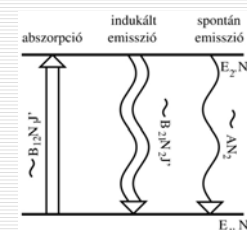


$$\text{Feltétel: } hf = \Delta E_{ga}$$

fotonsugárzás jelenléte

$$B_{1,2} N_1 J' = B_{2,1} N_2 J' + A N_2$$

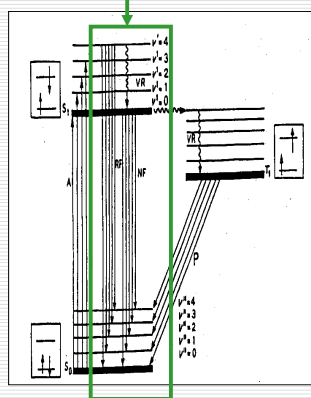
$$B_{1,2} = B_{2,1}$$



Termikus egyensúly:
abszorpciók száma =
spontán és indukált
emissziók száma/idő

Fényabszorpció – fényemisszió

Fluoreszcencia: spontán fényemisszió gerjesztett állapotból azonos spinállapotú alapállapotba



$$\frac{N_{em}}{N_{abs}} = \Phi_F \quad \text{Fluoreszcencia emisszió kvantumhatásfoka}$$

$$\Phi_F = A_{g \rightarrow a} = 8\pi h f_{a \rightarrow g}^3 n^3 c^{-3} B_{g \rightarrow a}$$

$$B_{g \rightarrow a} = B_{a \rightarrow g} = K * M_{a \rightarrow g}^2$$

$$\Phi_F = \int F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$$

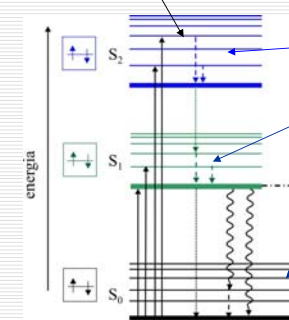
Fluoreszcencia spektrum

az abszorpciós és emissziós spektrumok görbe alatti területei (azonos állapotok között) egymásból kiszámíthatók

Gyakorlati ismeretek

Molekula – kölcsönhatásban a környezettel „sávos” spektrumok

Az elektron-pályák energiáit a **molekulák** diszkrét **vibrációs** állapotai kis mértékben perturbálják



A vibrációs nívók mind az abszorpció, mind az emissziós átmenetek fotonenergiáiban új lehetőségeket jelentenek

Egyes fotonenergiák helyett közeli Fotonenergiák sorozata a spektrumokban

Molekulák vibrációi T hőmérséklet Környezeti kölcsönhatások

SÁVOK

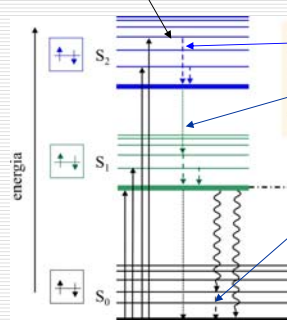
Aromás szénhidrogének

Gyakorlati ismeretek

Molekula – kölcsönhatásban a környezettel

emisszió csak a legelső gerjesztett állapotból

Az elektron-pályák energiáit a **molekulák** diszkrét **vibrációs** állapotai kis mértékben perturbálják



Kasha-szabály

A felsőbb gerjesztett állapotokból nincs átmenet az alapállapotba fotonemisszióval – vibrációs relaxáció (energieleadás hő formájában) az elektronállapotokon belül, és az S_1 állapotba

Emisszió csak az S_1 nívóról

gerjesztés relaxáció

Aromás szénhidrogének

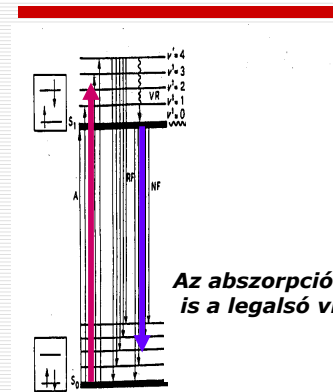
Gyakorlati ismeretek

Molekula – kölcsönhatásban a környezettel

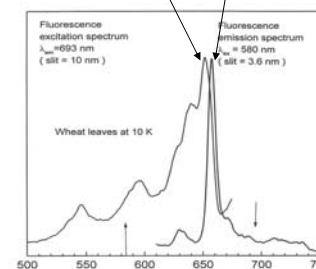
emisszió a gerjesztésnél hosszabb hullámhosszokon

A mért abszorpció és emissziós sávok energiája eltér egymástól

Stokes-féle eltolódás



Az abszorpció és az emisszió is a legelső vibrációs szintről történik



$$\hbar\bar{\nu}_{abs} > \hbar\bar{\nu}_{fluo}$$

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

Maximum-helyek

Spontán fényemisszió: Lumineszcencia

Jellemző paraméterek → természetben ritka

„hideg emisszió”

Az emisszió előfeltétele: gerjesztett elektronállapot

- Az emissziós spektrum

Stokes szabály
Kasha szabály
Sávós, vagy vonalas

- Az emisszió kvantumhatásfoka: az elnyelt és emittált fotonok számának aránya (fotolumineszcenciánál)

Az emissziós spektrum görbe alatti területe

$$\Phi_{em} = \frac{N_{em}}{N_{absz}} = \frac{k_{em}}{k_{em} + k_{belső} + k_{külső}} \approx \int F(\nu) d\nu \quad \nu = \frac{1}{\lambda}$$

A gerjesztett elektron egyéb energialeadási reakciósebességei

Spontán fényemisszió: Lumineszcencia

Ritka jelenség a természetben

A fényemisszió kvantumhatásfoka kicsi más reakcióutak az energialeadásra

VI.2. táblázat. Néhány sejtalkotó molekula fluoreszcencia paramétere

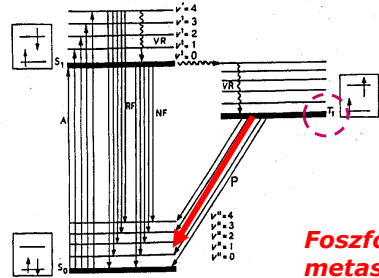
Molekula	Környezet	Abszorpció		Fluoreszcencia		Érzékenység	
		λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (1/Mcm)	λ_{max} (nm)	Q_F	τ (nsec)	$\epsilon_{max} Q_F$
Triptofán	H ₂ O, pH 7	280	5600	348	0,20	2,6	1120
Tirozin	H ₂ O, pH 7	274	1400	303	0,14	3,6	200
Fenilalanin	H ₂ O, pH 7	257	200	282	0,04	6,4	8
Y bázis	élesztő tRNA ^{Phe}	320	1300	460	0,07	0,0637	91
Adenin	H ₂ O, pH 7	260	13400	321	2,6·10 ⁻⁴	<0,02	3,2
Guanin	H ₂ O, pH 7	275	8100	329	3,0·10 ⁻⁴	<0,02	2,4
Citózín	H ₂ O, pH 7	267	6100	313	0,8·10 ⁻⁴	<0,02	0,5
Uracil	H ₂ O, pH 7	260	9500	308	0,4·10 ⁻⁴	<0,02	0,4
NADH	H ₂ O, pH 7	260, 340	6200	470	0,019	0,40	120

Spontán fényemisszió: Lumineszcencia Fluoreszcencia és Foszforeszcencia

Megkülönböztetés az emittáló gerjesztett elektronállapot alapján.

Jablonski – diagram

Az S_1 állapotú gerjesztett elektron spin-átfordulással átmehet a T_1 gerjesztett állapotba (energiacsökkenés), ahonnan az S_0 alapállapotba visszatérés tiltott



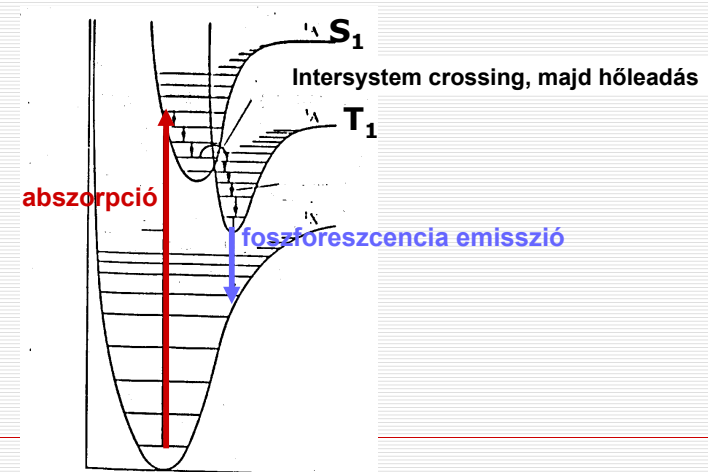
T_1 : alacsonyabb energiájú,
hosszú élettartamú
– metastabil –
gerjesztett állapot

**Foszforeszcencia: spontán fotonemisszió
metastabil (T_1) állapotból**

T_1 : Triplett állapot

$$\sum_i |s_i| = 1$$

Jablonski – diagram a vibronikus átmenetekkel



2.1. Spontán fényemisszió: Lumineszcencia Fluoreszcencia és Foszforeszcencia

Fluoreszcencia:

- Megengedett elektron-átmenetből ($S_1 \rightarrow S_0$) származó spontán fényemisszió
- Élettartama rövid, $\tau \sim 1-10$ ns \leftrightarrow gerjesztési idő $\sim 10^{-3}$ ns
- Karakterisztikus fotonenergia(tartomány) – szín jellemzi
- Többféle gerjesztési átmenettel is gerjeszthető

2.1. Spontán fényemisszió: Lumineszcencia Fluoreszcencia és Foszforeszcencia

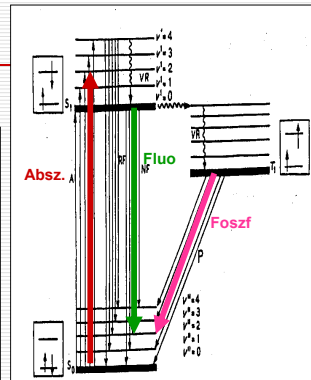
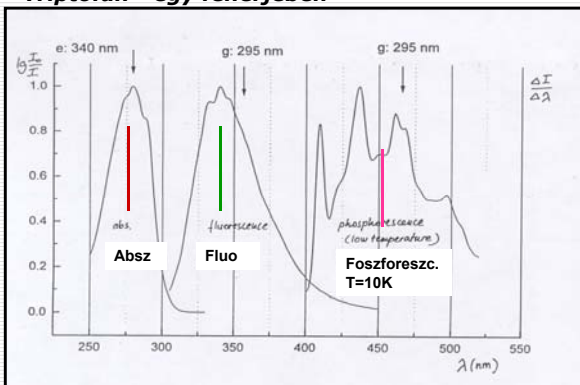
Foszforeszcencia:

- Spontán fényemisszió metastabil átmenetből
- Az emittáló nívó élettartama hosszú $\tau \sim$ ms, sec...
metastabil állapot
- Az emittált fény fotonenergiája kisebb mint a fluoreszcenciáé
- Hosszú élettartam \rightarrow lehetőség a környezeti energialeadásra
emissziós intenzitás igen kicsi \rightarrow orvosi alkalmazása csekély

2.1. Spontán fényemisszió: Lumineszcencia

Fluoreszcencia és Foszforeszcencia spektrumok összehasonlítása

természetesen lumineszkáló aminosav
Triptofán - egy fehérjében



Vibrációs relaxáció

$$\lambda_{\text{foszf}} > \lambda_{\text{fluo}} > \lambda_{\text{absz}}$$

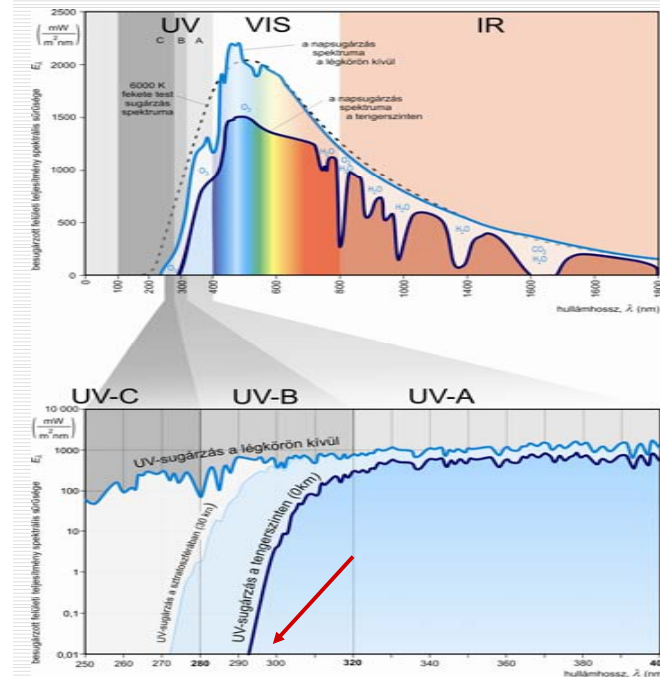
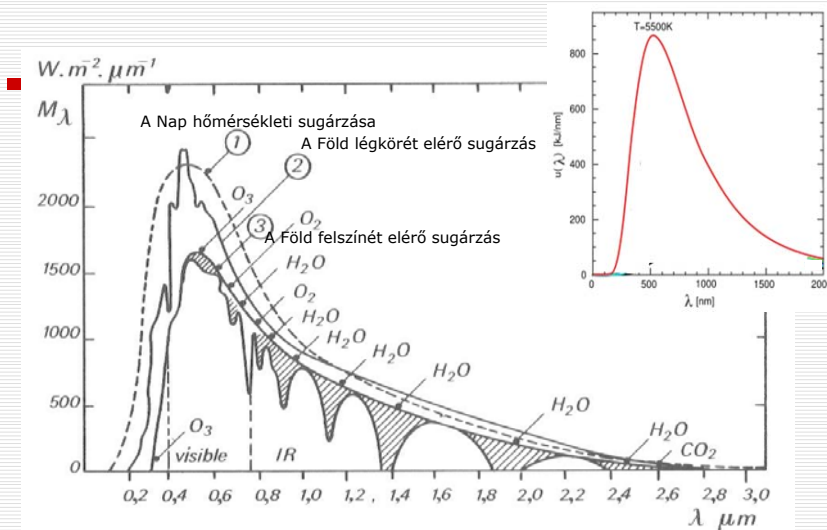
Stokes-féle eltolódás

Köszönöm a figyelmet



Irodalom: N.J.Turro: Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings Publishing Co, London, 1978
J.B.Birks: Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley, 1970, p.44-54
P.W.Atkins: Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1994

A napsugárzás emissziós spektruma



A Nap sugárzásának UV tartományát a légkör elnyelése szűri ki **O₃ tartalom!**