

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Fizika Doktori Iskola

Nemlineáris optika és spektroszkópia program

**Fluoreszcens módszerek alkalmazása
nanostruktúrák vizsgálatában**

PhD értekezés

Jánosi Tibor Zoltán

Témavezető:

Dr. Erostyák János

Egyetemi docens



PÉCS, 2016

1. Bevezetés

Fluoreszcencia spektroszkópiával, mint alkalmazott módszerrel, az alábbi három területen folytatott vizsgálataim céljai a következők:

- Tetrakis (ketokarboxamid) kavitand - antracén rendszerben a fluoreszcencia kioltásának kvalitatív és kvantitatív jellemzése és az azt leíró modellek összehasonlítása.
- Tetra-triazol-piridazin kavitand fluoreszcenciája UV-fény hatására bekövetkező felerősödésének részletes vizsgálata, valamint a jelenség magyarázata.
- Szilícium-karbid nanokristályokban (SiC NC-ben) a lumineszcencia spektrális- és élettartam komponensekre bontása és a komponensek eredetének feltárása.

A kavitandok a merev üreges felépítésüknek köszönhetően ígéretes jelöltek gazda-vendég típusú reakciókban a gazda szerepére, vagyis megvalósítható a molekulák reverzibilis átmozgatása az oldószerből a kavitandba és vissza. További nagy előnye ennek a molekulatípusnak, hogy a kavitand karjain elhelyezhető funkciós csoportokkal a kavitand célzott kötődése

érhető el, ami a molekulák irányított szállításához szükséges. Kutatásaim során célul tűztem ki olyan mérőmódszerek kidolgozását, amelyek a kavitandok széleskörű vizsgálatát teszik lehetővé. A módszereket alkalmazva, az analízis elvégzésével céлом volt a tapasztalt jelenségek magyarázata illetve a struktúra és a működés közötti összefüggés meghatározása.

A vízőldhatóság, a stabil fluoreszcencia és a biokompatibilitás mind olyan tulajdonságai a SiC NC-knek, amelyek szükségesek biomolekulák vizsgálatakor. A mérettel és a felületi csoportokkal is hangolható fluoreszcens tulajdonságoknak, valamint az adalékolással beállíthatóan, a spektrális biológiai ablakban történő gerjeszthetőségnek köszönhetően a SiC NC-k ígéretes jelöltek a vizsgált minta láthatóvá tételére biológiai képalkotó eljárásokban. Célul tűztem ki olyan kiértékelő, elemző módszerek megkeresését, amelyek alkalmazásával a SiC NC-k lumineszcenciája emissziós centrumokhoz rendelhető.

2. Összefoglalás

Antracén fluoreszcencia élettartamát és intenzitását vizsgáltuk különböző koncentrációjú tetrakis (ketokarboxamid) kavitand [kavitand (**1**)] jelenlétében. Mivel a hozzáadott kavitand (**1**)-nak az abszorpciója nem elhanyagolható az alkalmazott gerjesztési hullámhossznál, az okozott eltérést korrigáltuk. Mind a fluoreszcencia élettartam, mind az intenzitás gyengülését tapasztaltuk növekvő kavitand (**1**) koncentrációnál. Megmutattam, hogy a kavitand (**1**) párhuzamosan dinamikus és azonnali kioltását is okozza az antracén fluoreszcenciájának. A dinamikus kioltást ütközési mechanizmussal magyaráztam, az azonnali kioltást okozó folyamatot pedig a Smoluchowski-féle „sphere of action” modell írta le. A kísérletileg meghatározott paraméterek jó egyezést mutattak a molekulák méreteiből számolt paraméterekkel és az irodalomban korábban közölt kioltók megfelelő paramétereivel is. A mért kioltás gyenge molekuláris szintű kölcsönhatást jelez az antracén és a kavitand (**1**) közt, de komplexképződést kétséget kizáróan nem bizonyít.

Tetra-triazol-piridazin kavitandokat és a szintézisüknél képződő intermediereket vizsgáltunk fluoreszcencia spektroszkópia módszereivel, különös tekintettel az UV megvilágítás hatására bekövetkező változásokra. A kavitand **(2)**, **(3)**, **(4)** és **(5)**, **(6a)**, **(6b)** viselkedése között jelentős eltérésekre derült fény. A kavitand **(5)** megnövekedett abszorpciója egy fényel kölcsönhatásba lépő csoport megjelenését jelzi. Ez a hatás még hangsúlyosabb a kavitand **(6a)** és **(6b)** esetében. A 282 nm-es megvilágítás hatására bekövetkező változás az emissziós spektrumban és a megnövekedett kvantumhatásfok is azt mutatja, hogy a kavitand **(6a)** által kibocsájtott fluoreszcencia intenzitás felerősödik a 465 nm körüli hullámhossz tartományban. A kavitand **(6a)**-n mért kvantumhatásfok nem tér el jelentősen az irodalomban elérhető hasonló kavitandok kvantumhatásfok értékeitől. A fluoreszcencia intenzitás növekedése időbeli változásának leírására modellt alkottam. A modell a kezdő intenzitás és két további – exponenciálisan a határértékhez közelítő – tag összegével jellemzi az intenzitást. A kavitand **(6a)**-n tapasztalt, fény okozta fluoreszcencia erősödést a kavitand

molekula struktúrájában – fény hatására bekövetkező – rotációs konformációs változással magyaráztam.

Két emittáló centrum jelenlétét megerősítette a nanoszekundumos skálán rögzített időbontott fluoreszcencia lecsengési görbék analízise. Az intenzitás és az átlagos élettartam növekedésére a konformációs változás miatt bekövetkező, molekulán belüli kioltás gyengülése szolgáltat magyarázatot. Ezt bizonyítja a fluoreszcencia anizotrópia lecsengése. A rotációs korrelációs idő jelentős növekedését eredményezte az UV megvilágítás, ami a létrejövő konformációs változás közvetlen bizonyítéka. A Kégl Tímea által elvégzett molekula dinamikai szimuláció megmutatta, hogy a kavitand (**6a**)-nak létezik két stabil vagy kvázistabil konformációs változata. Az anyag sötét állapotában a csőszerű struktúra a meghatározó, megvilágítás hatására viszont a másik, amelynél a karok körhinta szerűen kifordulnak, a molekula méretének növekedését eredményezve. Az átmenet a csőszerű izomerből a körhinta-szerűbe az abszorpciót nem változtatja meg, a kvantumhatásfokot és a fluoreszcencia élettartamát viszont megnöveli, annak köszönhetően, hogy

csökken a valószínűsége a nem foton kibocsájtással járó alapállapotba visszatérésnek.

Szilícium-karbid nanokristályok (SiC NC-k) sorozatán vizsgáltuk a fluoreszcencia tulajdonságainak rövid időskálán bekövetkező változásait azért, hogy lumineszcenciát kibocsájtó centrumokat azonosítsunk. A vizes oldatban elhelyezkedő, adalékolás nélküli SiC NC-k szolgáltak referenciaként, emellett metanolban oldott és alumíniummal adalékolat, valamint különböző módon redukált QD-k sorozatán hajtottuk végre a méréseket. Időkorrelált egyfoton számlálással rögzített időemissziós mátrixok képezték a további vizsgálatok alapjait. Az ezekből legyártott TRANES görbék analízise felfedte jól elkülönülő emittáló centrumok jelenlétét az összes mintában. A DAS módszer segítségével jól elkülönült élettartammal jellemezhető spektrális komponenseket választottunk el valamennyi mintában.

A módszer helyességét a két teljesen más módszerrel (steady – state és DAS) kapott spektrumok kitűnő egyezése bizonyítja. Megmutattam azt, hogy a DAS spektrumok olyan

mély információt hordoznak a fluoreszcencia struktúrájáról, melynek felhasználásával és természetesen kémiai megfontolások segítségével a különböző típusú emittáló folyamatok és emissziós spektrumok megfeleltethetők egymásnak. A bemutatott módszer jól használható további összetett SiC NC-k vagy egyéb rendszerek fluoreszcencia mechanizmusának magyarázatánál.

3. Új tudományos eredmények

T1 Megmértem az antracén fluoreszcencia élettartamának változását különböző koncentrációjú tetrakis (ketokarboxamid) kavitand [kavitand (**1**)] jelenlétében. Ugyanezen kavitand (**1**) koncentrációknál felvettem a fluoreszcencia emissziós spektrumokat és – a változó abszorpciójú közeg okozta intenzitásváltozást figyelembe véve – elvégeztem a korrekciójukat. Az eredmények alapján megmutattam, hogy a kavitand (**1**) hatékony kioltója az antracén fluoreszcenciájának. Megmutattam, hogy az antracén fluoreszcencia kioltásában egyidejűleg fellépő dinamikus és azonnali kioltást eredményező mechanizmusok vesznek részt

kavitand **(1)** jelenlétében. A dinamikus kioltást a molekulák ütközésével magyaráztam, míg az azonnali kioltást okozó folyamatot a Smoluchowski-féle „sphere of action” modellel írtam le. A modellek által szolgáltatott paraméterek jó egyezést mutatnak a molekulaméretből számolt és az irodalomban korábban közölt értékekkel. [S3]

T2 Kavitandok sorozatán végrehajtott abszorpció és fluoreszcencia mérésekkel bizonyítottam, hogy a kavitand **(2)**, **(3)** és **(4)** esetében az abszorpció és a fénykibocsátás is a kavitand vázában elhelyezkedő 1,3-di-alkoxy benzol gyűrűhöz köthető, míg a tetra-triazol-piridazin kavitandok (kavitand **(6a)** és **(6b)**) abszorpciójában és emissziójában a kavitand karjaiban elhelyezkedő csoportok (triazol és piridazin gyűrűk) szerepe meghatározó. [S2]

T3 A kavitand **(6a)** szokatlan viselkedéséről számoltam be: 282 nm-es UV-fény megvilágítás hatására a 465 nm körüli hullámhossz tartományban a fluoreszcencia intenzitása jelentősen megnövekedik, miközben az abszorpciója

változatlan marad. Az intenzitás időbeli változásának leírására empirikus modellt alkottam, amely jól leírja tapasztalt viselkedést a 0,1-60 perces időskálán. [S2]

T4 Az általam elvégzett fluoreszcencia élettartam mérések eredménye megerősítette két különböző élettartammal emittáló centrum jelenlétét a kavitand (**6a**) mintában. Az általam megmért fluoreszcencia anizotrópia lecsengési görbék analízise bizonyította, hogy a megvilágítás hatására a kavitand (**6a**)-nak változik az alakja, növekszik a mérete. A tapasztalt, UV-fény okozta fluoreszcencia erősödést a molekula rotációs konformációs állapotában bekövetkező változással magyaráztam: megvilágítás hatására kinyílnak a kavitand (**6a**) karjai, ezzel megnövelve a molekula méretét. Az egymástól távolabbra kerülő karok kevésbé hatékony molekulán belüli kioltást tudnak megvalósítani, emiatt növekszik az UV-fény hatására a fluoreszcencia intenzitása. [S2]

T5 A referencia minta mellett metanolban oldott mintán és alumíniummal adalékolt SiC NC mintákon, valamint

különböző módon redukált SiC NC-k sorozatán rögzítettem az időemissziós mátrixokat 10 nm-es spektrális felbontással. Az általam kiszámított Time Resolved Area Normalized Emission Spectra (TRANES) görbék sorozatai valamennyi mintában jól elkülönülő emittáló centrumok jelenlétét fedték fel. [S1]

T6 A Decay Associated Spectra (DAS) módszer alkalmazásával határoztam meg a különböző élettartammal jellemezhető spektrális komponensek hozzájárulását a teljes emisszióhoz. A mért mintákon bemutattam, hogy a DAS-sal előállított spektrumok olyan alapvető információt hordoznak a fluoreszcenciáról, hogy a felhasználásukkal lehetséges a spektrumokhoz emittáló folyamatokat rendelni. [S1]

4. Az eljárás témakörében készült publikációk

S1:

D. Beke, **T. Z. Jánosi**, B. Somogyi, D. Á. Major, Zs. Szekrényes, J. Erostyák, K. Kamarás, A. Gali

"Identification of Luminescence Centers in Molecular-Sized Silicon Carbide Nanocrystals"

J. Phys. Chem., vol. 120, pp. 685–691, 2016.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b09503>

S2:

T. Z. Janosi, G. Makkai, T. Kegl, P. Matyus, L. Kollar, and J. Erostyak

"Light-Enhanced Fluorescence of Multi-Level Cavitands Possessing Pyridazine Upper rim"

J. Fluoresc., vol. 26, no. 2, pp. 679–688, 2016

<http://link.springer.com/article/10.1007/s10895-015-1754-3>

S3:

T. Z. Janosi, J. Korppi-Tommola, Z. Csok, L. Kollar, P. Myllyperkio, and J. Erostyak

"Anthracene Fluorescence Quenching by a Tetrakis (Ketokarboxamid) Cavitand"

J. Spectrosc., vol. 2014, pp. 1–8, 2014.

<http://www.hindawi.com/journals/jspec/2014/708739/>