

——Tudományos Diákköri Dolgozat——

KONCZ BENEDEK

AROMÁS SZÉNHIDROGÉNEK FOTOLÍZISÉNEK
VIZSGÁLATA ALACSONY HŐMÉRSÉKLETŰ INERT
ÉS REAKTÍV MÁTRIXOKBAN

Témavezető:

Dr. Tarczay György, docens
ELTE TTK Szervetlen Kémiai Tanszék



——Eötvös Loránd Tudományegyetem——
——Természettudományi Kar——
——Budapest, 2014——

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	2
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. A benzol fotokémiája	5
2.2. Egyszerű metil származékok fotokémiája	13
3. Az alkalmazott kísérleti módszerek	17
3.1. Mátrixizoláció	17
3.1.1. A technika története	17
3.1.2. A mátrix tulajdonságai	19
4. A kísérleti berendezések bemutatása	22
4.1. Mátrixizolációs berendezés	23
4.2. Fényforrás	26
4.3. FT-IR spektrométer	27
4.4. UV-VIS spektrométerek	28
5. Alkalmazott elméleti kémiai módszerek	29
6. Kísérleti eredmények	30
6.1. Mátrixizolációs UV-mérések	30
6.2. Fotolízis inert mátrixokban	35
6.2.1. Benzol	35
6.2.2. Toluol	45
6.2.3. Xilolok	49
6.3. Fotokémia reaktív mátrixokban	58
7. Diskusszió	61
8. Összefoglalás, kitekintés	65
9. Köszönetnyilvánítás	67
10. Hivatkozások	68
A. A kísérleti módszerek elmélete	76
A.1. Lézerfotolízis	76
A.1.1. Lézerjelenség és a lézerek működési elve	76
A.1.2. Nemlineáris optikai jelenségek	82
A.1.3. Optikai parametrikus oszcilláció	90
A.2. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia	91

1. Bevezetés és célkitűzés

A fény kémiában történő hasznosításának számtalan módja lehetséges. Ezek közül az egyik a reakciók lejátszatásához szükséges energiamennyiség közlése és a megfelelő állapotra (elektronikus, vibrációs) történő gerjesztés. Az ilyen jellegű felhasználás talán legrégebbi tudományos példája pont a fény, az elektromágneses sugárzás egy tartományának felfedezéséhez köthető. John William Ritter 1801-ben az ezüst-klorid bomlását vizsgálta a színeire bontott fehér fény különböző részein. Azt tapasztalta, hogy az ezüst-só bomlása az ibolya felé egyre hatékonyabb, sőt folytatódik a szemünk által észlelhetetlen régióban is. Így fedezte fel az UV-tartományt. Ezen reakció klasszikus példája a *fotokémiai reakcióknak*. Érdeemes még megemlíteni a fotostimulált reakciókat, amik kitermelése, hatékonysága növelhető a megfelelő bevilágítással.

A fény kémiai reakciókra gyakorolt hatását több szinten lehetséges értelmezni. Első megközelítésben egyszerűen mondhatjuk, hogy a fotonok, mint energiahordozók biztosítják a reaktáns számára a megfelelő aktiválási energiát, aminek birtokában a reakció lezajlódhat. Ilyenkor a hőhöz hasonlóan tekintünk rá, ami a rendszer összes szabadsági fokának azonos mértékben növeli az energiáját. Másrészt, ha közelebbről megvizsgáljuk a fény-anyag kölcsönhatások természetét, beláthatjuk, hogy más módon hat az energiaközlés. Mint az közismert, csak akkor tud az elektromágneses sugárzás elnyelődni az anyagi rendszerünkben, ha az általa hordozott energia pont a rendszer két energiaállapota közötti különbségének felel meg. Ekkor az elnyelődő foton hatására a rendszer az alacsonyabb elektron, rezgési, vagy bármi más egyéb állapotból a magasabbra jut. Ez egyrészt járhat a szimmetria megváltozásával, ami új reakció utakat nyithat meg, másrészt, a melegítéssel szemben szelektívebben koncentrálhatjuk a gerjesztési energiát egy – inkább néhány szabadsági fokba. Persze csak abban az esetben, ha egyetlen fotont alkalmazunk meghatározott energiával.

Innen pedig világosan következik, hogy az alkalmazott fényforrás minő-

sége kritikus fontosságú. Míg a folytonos fényforrásokkal (nap, izzótestek) egyszerre sok-sok szabadsági foknak adhatunk át energiát, lévén sok különböző energiájú foton áll rendelkezésünkre. Addig a fotokémia új fejezetét nyitotta meg a nagy teljesítményű, monokromatikus, koherens fényforrások, a lézerek elterjedése. Ezek lehetővé teszik a szelektív módon történő gerjesztést, és egyetlen energiaátmenet reakcióra gyakorolt hatásának vizsgálatát. A pontosan a kezünkben tartott paraméterek segítségével pedig, felderíthetőek a vizsgált spécieszek átalakulásának részletei.

Az aromás szénhidrogének fotokémiája széleskörűen tanulmányozott és igen összetett tudományterület. Éppen ezért a témában alapvetőnek számító cikkek után, a mai napig jelennek meg az irodalomban a korábbi elképzeléseket felülbíráló, pontosító írások, illetve a témakört összefoglaló művek. A témakör komplexitása miatt az egyszerű modellvegyületek vizsgálata essen- ciális az alapfolyamatok részletes megértéséhez. Mint ilyen, jelen kutatásom tárgyaiként is a benzolt, és egyszerű metil és dimetil származékait, a toluolt, az *orto*-, *meta*-, és *para*-xilolt választottam.

Ezen vegyületek fotokémiai reakciói fontos szerepet játszanak számos preparatív szerves kémiai folyamatban, valamint légkörkémiail jelenségekben. A preparatív célú felhasználások száma hatalmas, ugyanis a gerjesztés szignifikánsan megváltoztatja a vegyületek reaktivitását, és a fotokémia reakciók jelentősen növelik az egyes funkciós csoportok alkalmazási lehetőségeit adott szerves szintetikus lépésekben. A légkörkémiail szerepük pedig abból ered, hogy a fosszilis tüzelőanyagok alkalmazásával egyre nagyobb mennyiségben juttatunk a légkörbe antropogén eredetű aromás vegyületeket. Ezeknek pedig kis számú kiürülési lehetőségük van. Friss megfigyelések igazolták, hogy akkor mérhetőek nagyobb koncentrációban a légkörben aromás szénhidrogének, ha nagy járműforgalmú vagy ipari területek felől fúj a szél [1].

Utóbbiak miatt kiemelten fontos a fotokémiai reakciók közül a fotolízis, a fény hatására végbemenő bomlás és fragmentáció vizsgálata. A fotolízis folyamatainak modellezésére irányuló vizsgálatok azonban abba a nehézségbe ütköznek, hogy a keletkező intermedierek jellemzően rendkívül reaktívak, így

átlagos körülmények között igen rövid életűek. Erre nyújt megoldást a kutatócsoportunk által is alkalmazott mátrixizolációs berendezések használata, amelyekben az inert nemesgázmátrixokban izolálva eltarthatóvá tehetőek, vagy magában a mátrixban kialakíthatóak reaktív spécieszek.

Jelen dolgozatomban a benzol és származékainak mátrixizolációs környezetben történő fotolízisének részleteit igyekszem felderíteni, valamint a körülményeknek a folyamatra gyakorolt hatását feltérképezni. A fotolízis részletes elemzése – a fentebb említett folyamatokban betöltött szerepe miatt – számottevő érdeklődésre tart számot. A mátrixizolációs környezet egyfajta átmenetet képez a magas légkör kisnyomású gázfázisában és a jégkristályokban uralkodó körülmények között. A bomlástermékek egyszerű azonosításán túl, célom ezek arányának és a fotolízis teljes hatékonyságának vizsgálata a gerjesztő fény hullámhosszának, illetve a mátrixalkotó anyagi minőségének változtatása mellett. Az inert mátrixokon túl, reaktív O_2 tartalmú mátrixban is vizsgáltam a fotolízis folyamatát, külön tekintettel a peroxigyökök képződésére.

Dolgozatomban először a téma irodalmát tekintem át, koncentrálna a mátrixizolációs technikát alkalmazó és a gázfázisú tanulmányokra. Ezt követően az alkalmazott kísérleti módszerek elméleti hátterét mutatom be, majd a tényleges összeállítást a műszeregyüttesnek. A további fejezetekben a saját eredményeimet részletezem. Ezen belül először a fotolízist megelőző UV abszorpciós mérésekről, majd a fotolízis eredményeiről, a termékek azonosításáról, a tapasztalható foszforeszcenciáról számolok be. Végül az oxigénnel való reakció eredményét tárgyalom.

2. Irodalmi áttekintés

Mára az aromás vegyületek fotokémiáját tárgyaló irodalom igen szerteágazó, és gyakran ellentmondásos. Ennek oka, hogy még a legegyszerűbb alapvegyület a benzol esetében sem tisztázott teljes mértékben az elektronikus gerjesztést követő relaxáció mikéntje. A téma irodalmában a robbanást az '50-es évek megfigyelései hozták. A benzolt ugyanis sokáig UV-sugárzára nézve inertnek tekintették, sőt az *izopropil*-benzolt alkilgyökök csapdázására használták. RI , R_2Hg vegyületeket oldottak fel benne és világítottak be UV-fénnyel [2]. Ám amikor kontroll kísérletként az oldószert is besugározták egy sárgás színű telítetlen termék képződését tapasztalták, ami vélhetően az *izopropil*-benzol egy izomerje lehetett, mert frakcionált desztillációval nem tudták elválasztani. A jeleségre magyarázatot maga a szerző, D. Bryce-Smith adott, amikor felismerte, hogy a benzol is fulvénné izomerizálódik át bevilágítás hatására [3]. Ez a váratlan eredmény rengeteg kutatási potenciált vonzott a témába. Azóta több, a benzol és származékainak fotokémiai reakcióit összefoglaló írás született [4, 5].

2.1. A benzol fotokémiája

A többatomos molekulák – mint például a benzol – igen változatos relaxációs mechanizmusokkal szabadulhatnak meg többlet energiájuktól, és ezek a relaxációs utak állnak rengeteg fotofizikai és fotokémiai folyamat közép-pontjában. Lejátszódhatnak nemradiatív (sugárzásmentes) folyamatok, mint rezgési és elektronikus relaxáció, izomerizáció, disszociáció, elektrontranszfer vagy radiatív (sugárzásos) folyamatok, mint rezgési és/vagy elektronikus fluoreszcencia. A benzol, mint legegyszerűbb aromás vegyület, pontos relaxációs útvonala egy komplex probléma, ami a mai napig folytonos kutatási vonal része, sőt tulajdonképpen modellként való alkalmazása ellenére egyedi a többatomos molekulák között.

Korai mérési eredmények alapján már ismert volt a benzol gázfázisú [6, 7] és szilárd fázisú [8] abszorpciós spektruma a 170-280 nm-es régióban. A mérések során megfigyelték, hogy az első gerjesztett elektronállapot S_1 fölött kb. 3000 cm^{-1} -rel vonalkiszélesedés [9], az egyes individuális vibronikus állapo-

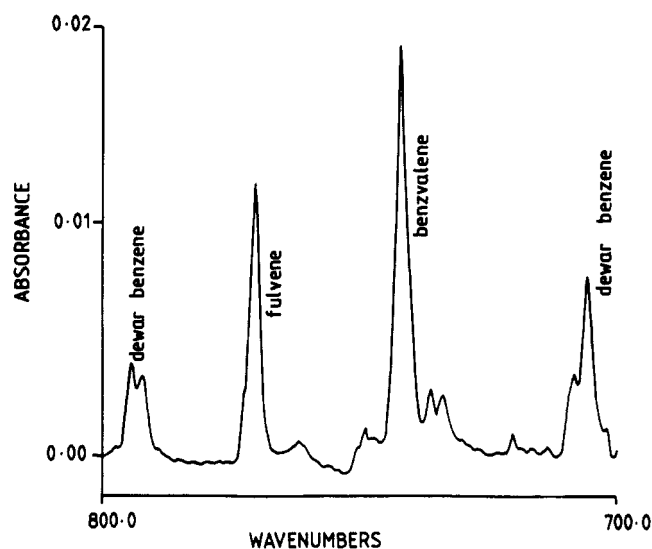
tok élettartamának rövidülése [10] és ezek fluoreszcens kvantumhatásfokának éles visszaesése [11, 12] tapasztalható. Párhuzamosan a nemradiatív relaxáció sebességi együtthatójának hirtelen növekedésével [13, 14]. Mindezek alapján javasoltak egy új, eddig ismeretlen nemradiatív relaxációs lehetőséget, amely az UV-fluoreszcencia („channel 1”), a belső konverzió - IC, spinváltó átmenet - ISC („channel 2”) mellett felelős lehet az S_1 ultragyors kiürülésért és „channel 3”-nak nevezték el.¹ Számtalan lehetséges magyarázat látott napvilágot, de voltak érvek már ismert folyamatok lejátszódására [15]. Tovább árnyalták a képet azon mérések [16], amelyek alapján a „channel 3” inkább egy meredek átmenetet, mint éles vonalszerű váltást jelent a spektroszkópiai paraméterekben. Későbbi nagy felbontású vizsgálatok [17–21] kimutatták jelentős intramolekuláris rezgési relaxáció meglétét, és az állapotok élettartamának forgási kvantumszámtól való függését. Ezek alapján Riedle, Schubert és munkatársaik egyszerűen az intramolekuláris rezgési relaxáció (IVR) felerősödésével magyarázták a „channel 3” megjelenését, miszerint egyes rotációs állapotok az S_1 -en belül csatolódnak más rezgési módus rotációs állapotaival. Mivel az állapotsűrűség az S_1 sávkezdet felett nő az energiával, ezért a csatolás valószínűsége is nő. Ha helytálló, önmagában akkor sem adhat magyarázatot a gátolt rotációs környezetben (pl. oldatokban) tapasztalt hasonló eredményekre. Az ISC szerepét illetően „channel 3”-ban a mágneses térben végzett kísérletek [22, 23] kimutatták, hogy a spin-pálya csatolás kicsi, ezáltal a „channel 3”-as régióban az S_1 és T_1 állapotok keveredése gyenge. Ami azt sugallta, hogy az ISC szerepe elhanyagolható a gyors relaxációban. Ezt később megcáfolták (lásd lejjebb).

Érdekes rámutatni, hogy mindazok ellenére, hogy a rejtélyes „channel 3” relaxációs utat magyarázni igyekvő kísérletekkel párhuzamosan (sőt talán kicsivel korábban) folytak a benzol fotokémia átalakítását célzó kutatások, az előbbiek egyáltalán nem vették figyelembe az utóbbiak tanulságait. Azt hogy a „channel 3”-hoz fűződő relaxációs mechanizmus lehet például a molekula geometriájának megváltozása, az energia úgymond elvezetődhet ezekbe a csatornába.

Ugyanis egészen korai tanulmányok rámutattak, hogy a benzol UV-fény

¹ A kifejezés Callamontól származik [9]

hatására izomerizálódhat. A 253,7 nm-en folyadékfázisban besugározva terméként fulvént és benzvalént (triciklo[3.1.0.0^{2,6}]-hex-3-én) eredményez [3, 24]. Mindkét esetben oldatfázisban a benzol hígulásával a hozamok nőnek. Alacsonyabb hullámhosszú kísérletekben pedig egy új vegyérték izomert, a Dewar-benzolt (biciclo[2.2.0]hexa-2,5-dién) azonosították [25]. Gázfázisban [26–30] az S_1 állapotra gerjesztve benzvalén és fulvén, míg az S_2 állapotra gerjesztve ugyancsak fulvén és a nyílt láncú izomerek, *cis*- és *trans*-1,3-hexadién-5-in keletkezése volt felfedezhető, míg a benzvalén és a Dewar-benzol nem képződött. A kísérletekben hullámhosszfüggést tapasztaltak a benzvalén esetében az első gerjesztett elektronállapotban: a csökkenő hullámhosszal nőtt a hozam, de a fluoreszcencia megszűnése utáni („channel 3”) hullámhosszon nem volt ugrásszerű növekedés. Mind a folyadékfázisú, mind a gázfázisú hozamok hőmérséklet függést mutattak. Nakashima és munkatársai széleskörűen tanulmányozták a benzol gázfázisú lézer fotolízisét [31–34]. A fentebb említetteknek megfelelő termékeket azonosítottak, valamint ezek nyomásfüggését megerősítették. Ezek alapján egy olyan mechanizmust javasoltak, amelyben az izomerekhez vezető reakcióút egy rezgésileg gerjesztett alap elektronállapotú ún. forró benzolon megy keresztül. A gerjesztett benzolt azonosították is a spektrumokban, valamint megfigyelték a rezgési deaktivációját is. A molekulásugár kísérletek új aspektusát fedték fel a benzol fotokémiájának, ugyanis ezekben disszociációt figyeltek meg [35]. Az ütközésmentes körülmények között a 193 nm-es fotolízis fenilgyök, benzin képződését és kis mennyiségben metilgyök eliminációját eredményezte, míg a 248 nm-en besugározva csak H₂ és metilgyök elimináció tapasztaltak. A feltételezett mechanizmus szerint az S_n magasabb elektronállapotból, IC segítségével képződik. A forró benzol az ütközések hiányában nem tud relaxálni és disszociál. Érdekességgént megemlíthető, hogy annyira nem lezártak a mai napig a benzol fotokémiai kísérletei, hogy egy igen friss tanulmányban [36] a szerzők minden eddigi tapasztalat ellenére azt állítják, hogy a „channel 3” alatt nem történik izomerizáció. Ez erősen megkérdőjelezhető. Több kutatás is irányult az említett reakciók visszafele történő lejátszódására, és megállapítást nyert [37, 38], hogy a benzvalén sokkal hatékonyabban izomerizálódik vissza benzollá, mint ahogy keltkezik, és hogy a fulvén benzollá alakítása csak az S_2 állapot rezgésileg



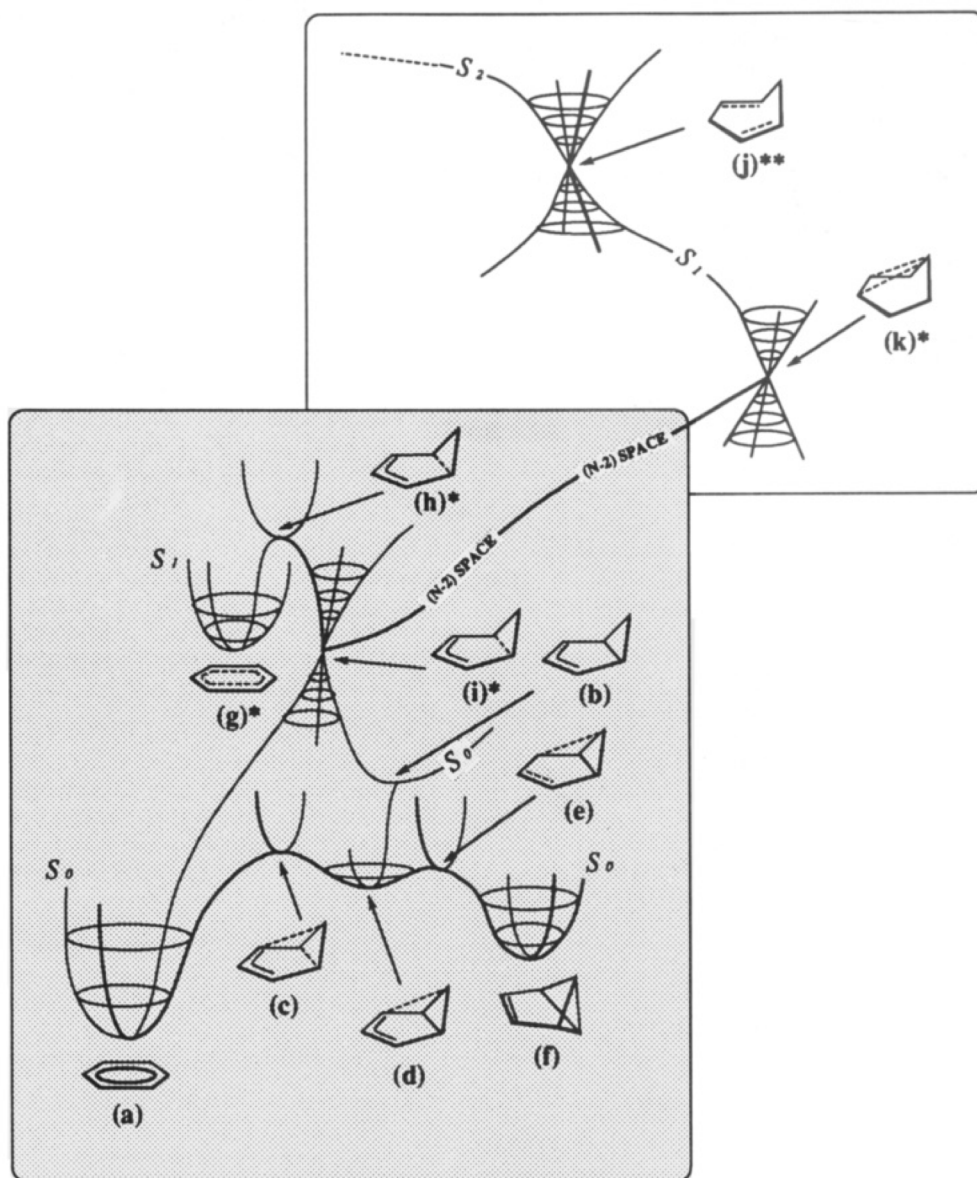
1. ábra. A benzol Ar elegy FT-IR spektruma 6 óra 253.7 nm-en történő fotolízis után (az ábra forrása a [39] hivatkozás)

gerjesztett tartományán keresztül valósulhat meg.

Mátrixizolációs környezetben egészen 1990-ig nem volt sikeres a benzol fotokémiai átalakítása. Johnstone és Sodeau jelentettek először sikeres kísérleteket [39]. Benzol és Ar 1:1000 arányú elegyét fagyasztották ki CsI ablakra 4.2 K-en. A fotolízist egy higanygőzlámpa segítségével végezték 253.7 nanométeres hullámhosszon 6 órán át, majd az eredeti FT-IR spektrumot vetették össze a fotolízis utánival (1. ábra). A mátrixba zárt termékeként a benzvalént, a fulvént és a Dewar-benzolt azonosították. Jelentős különbség a folyadék- és gázfázisú kísérletekhez képest az utóbbi képződése. Az idő függvényében rögzítve az azonosított sávok intenzitását, a Dewar-benzol és a fulvén lineáris időfüggése, míg a benzvalén esetében stacionárius érték elérése volt tapasztalható. Utóbbit a benzvalén eltérő fotokémiájával magyarázták miszerint benzollá való visszaalakulása sokkal nagyobb hatásokkal történik, mint a keletkezése, de nem zárták ki a fulvén benzvalénből való képződését sem. Az S_2 állapotot gerjesztő, 193 nm-en végzett mátrixizolációs kísérletek az izomerizációs termékek mellett, fragmentációsokat mutattak ki [40]. Az előbbiek a benzvalén, a fulvén, a Dewar-benzol, a prizmán, az utóbbiak a benzin (hogy, az *orto*-, *meta*-, vagy *para*-izomerről van szó, azt nem említették),

a propin, az 1,3-butadién, az etin, a hexatrién és az etán. A bevilágítás még a beeresztés közben történt, ezért szigorúan véve nem klasszikus mátrixizolációs környezetben történő fotokémiai reakciókról beszélünk, hiszen részben a gázfázisban, részben a felületen valósul meg. Ezzel összhangban van, hogy a benzol koncentráció arányának növelésével az izomerizációs termékek aránya nőtt, így a folyadékfázisú eredményekre hasonlítanak, míg csökkentésével a fragmentációs termékek aránya nőtt, amely pedig a gázfázisra jellemző. Viszont a molekulasugaras kísérletekhez képest itt nem gyökök, hanem zárt héjú szerkezetek keletkeztek. Perdeuterált benzol esetében hasonló eredményeket kaptak, de az ismert származékok IR spektrumának hiányában az azonosítások nem specifikusak. Új lehetőségeket kínálnak a *para*-hidrogén mátrixokban végzett fotolízises kísérletek. Mizayaki és munkatársai egy poszter kommunikáció formájában jelentették a benzol *para*-hidrogén mátrixokban való ArF lézeres bevilágítása után termékként a Dewar-benzolt, a fulvént, a benzvalént, az *o*-benzint, az 1,3-hexadién-5 int és a ciklohexadienilgyököt azonosítottak [41].

A tapasztalatokra legátfogóbb magyarázatot a benzol potenciális energia felületét vizsgáló elméleti kémiai számítások adták [42, 43]. Az S_2 , S_1 és S_0 -t összekötő reakcióutak sémája, amelyet Palmer és munkatársai dolgoztak ki a 2. ábrán látható, (a továbbiakban a szövegben az ábra jelöléseit alkalmazom). Mindeképpen fontos kihangsúlyozni, hogy ez csak egy szemléltetés, hiszen a benzol belső szabadsági fokainak számát figyelembe véve S_1 és S_0 felületek kónikus metszete egy 28 dimenziós hipervonal, mindazonáltal a grafika nagymértékben megkönnyíti a megértést. Az *ab initio* MC-SCF számítások rámutattak, hogy a Franck-Condon régiótól távolabb eső részében a benzol konfigurációs terében, ahol a Born-Oppenheimer közelítés érvényét veszti, az első gerjesztett állapot potenciális energia felülete és az alapállapoté kónikusan metszik egymást ($\mathbf{i}^*$). A javasolt mechanizmus szerint ezen a metszeten keresztül relaxál a benzol az S_1 állapotból IC-vel, az alapállapot egy olyan régiójában, ami egy ún. prefulvén biradikális-szerű geometriának felel meg ($\mathbf{b}$). A számított S_1 reakcióút magában foglal egy ($\mathbf{h}$) átmeneti állapotot, amely energiája az S_1 sávkezdet fölött nagyjából 3000 cm^{-1} -rel van, majd az alapállapot egy sekély minimumában a prebenzvalénnek nevezett szerkezet-

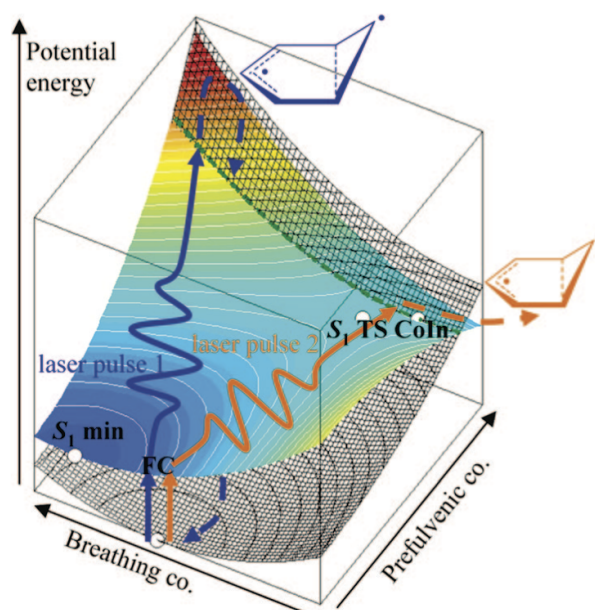


2. ábra. A benzol potenciális energia felületeit és a köztük levő kónikus metszéseket szemléltető ábra
(az ábra forrása a [43] hivatkozás)

nél áll meg (**d**). A kapott gradiensek alapján innen ketté ágazik a reakcióút, mivel egy-egy kis energiagáton kell áthaladnia ahhoz, hogy az (**f**) benzvalén szerkezethez, vagy vissza a benzol alapállapotához (**a**) jusson. Mindezek összhangban vannak a fent tárgyalt kísérleti tapasztalatokkal, és jól magyarázzák azokat. Miszerint a „channel 3” relaxációs mechanizmusa nem más, mint egy nagyon hatékony belső konverzió, ami a megfelelő kezdeti energia biztosításával válik elérhetővé, és ami az eredeti szerkezetbe való relaxációhoz vagy izomerizációhoz vezet. Az elméleti modell az S_2 állapot fotokémiájára teljesen mást jósol, de nem közvetlenül az S_2 miatt, mivel itt egy kónikus metszet (**j****) jelenlétét mutatták ki, amin keresztül az S_1 -re történő relaxáció teljes mértékű. Az elemzés arra mutat rá, hogy ezáltal a rendszer teljesen más régióban éri el az S_0/S_1 metszést (**k**), nem annak a minimumánál (**i**). És (**k**) geometria alkalmas arra, hogy a Dewar-benzol vagy a benzvalén prekursora legyen.

Az S_0/S_1 metszét tanulmányozó számítások [44, 45] megvilágították, hogy a légzési rezgési koordináta játszik nagy szerepet abban, hogy az IC-t követően relaxáció vagy izomerizáció fog-e lejátszódni. Ugyanis ahogyan a 3. ábrán látható az S_1 és az S_0 gradiense a metszést (zöld szaggatott vonal) minimumában nem párhuzamos, míg a magasabb energiájú résznél az. Ezért attól függően, hogy a gerjesztő impulzus beérkezésekor elegendő impulzus van-e a lélegző rezgési koordinátában, azaz a benzol eltávolodik S_1 minimumától, akkor a gerjesztés a prefulvanoid szerkezetnek megfelelő pont közelébe juthat az S_1 -en, ahol a gradiens előjelet vált az alapállapotban, ezért fotokémiai reakció következik be. Ellenkező esetben a hipervonal egy olyan pontján kerül át az alapállapotba, ahol az meredek, így az eredeti geometriához tér vissza. Figyelmet érdemelhet az a tény, hogy ezen számításokban tárgyalták a benzol konfigurációs terének triplet tartományát.

A közelmúlt időfelbontásos kísérleteiből származó eredmények [46–48] újra előtérbe helyezték a fent leírt IC mellett az ISC részvételét a „channel 3”-ban. Világossá vált, hogy a spinváltó átmenet a benzol gerjesztését követően néhány fs után megvalósul, gyakorlatilag egy időskálán játszódik le a belső konverzióval. A potenciális energia felületek elemzésén túl kvantumdinamikai szimulációk sikeresen kimutatták az IC és az ISC versengését [49].



3. ábra. A benzol PES-ek kónikus metszetének ábrázolása a prefulvén intermedier lézgési rezgési koordinátája és az átmeneti állapot felé mutató koordináta szerint (az ábra forrása a [45] hivatkozás)

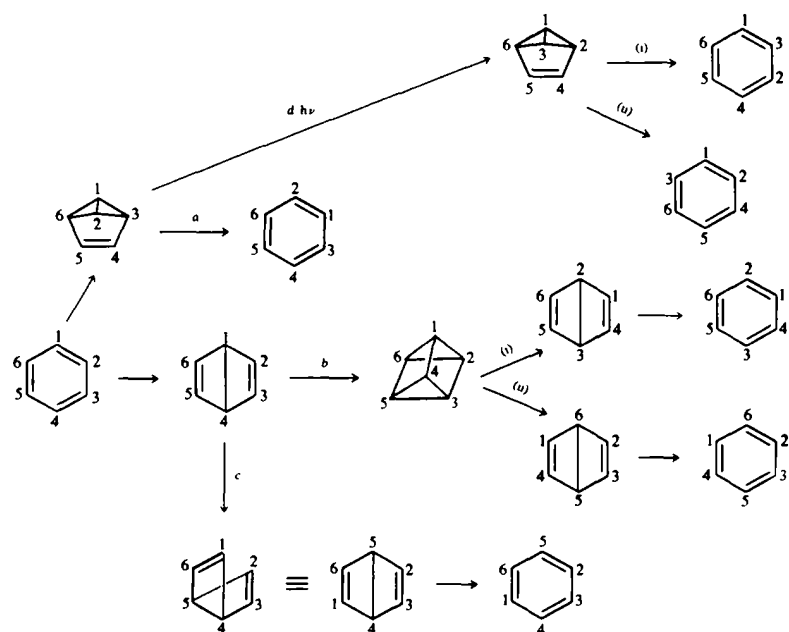
Ez szemben áll azzal az általánosan elfogadott elvvel miszerint a többatomos szerves molekulák spinváltó átmenete elhanyagolható a gerjesztést követő néhány pikoszekundumban. Viszont kísérleti bizonyítékok támasztják alá, hogy az ISC relaxációban betöltött kimutatható szerepe ellenére, az izomerek nem a triplet állapotokon keresztül jönnek létre, mivel triplet kvencser (kioltó) alkalmazásával még nő is a hozamuk [50].

Azonban a mai napig nincs kísérleti eredmény, ami globálisan magyarázná az egyszerre megjelenő fotokémiai és fotofizikai jelenségeket a benzol gerjesztését követően, különös tekintettel a „channel 3”-hoz szükséges gerjesztési energia közelében. Annak ellenére, hogy a rejtélyes mechanizmust elméletileg értelmezhetjük a diabaticus S_1 felületen emelkedő "energiagáttal". Összefoglalóan elmondható, hogy a kísérleti körülmények nagy befolyással vannak a fotokémiai termékek minőségére, és a relaxáció lejátszódására.

2.2. Egyszerű metil származékok fotokémiája

A benzol egyszerű metil- és dimetil származékainak irodalma kiterjedt, de mivel az alapvegyület reakcióinak vizsgálata is igen összetett és nem lezárt, nem olyan részletes mint az előbbi. A fotokémiai reakcióik is hasonlóak az alapvegyülethez, izomerizáció, disszociáció és az alapvegyületbe való relaxáció (legyen az IC vagy ISC) verseng egymással. Különbség, hogy a metilszármazékok esetében az első kettő a meghatározó, míg az utóbbinak kisebb jelentőséget tulajdonítanak. Ez nem lehet véletlen, hiszen elegendő a disszociációs energiákat megtekinteni a metilcsoporthoz ($375.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [51]) és az aromás gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó ($472.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [51]) hidrogén esetében, és sejthető lesz az α helyzetű hidrogén homolízisének előtérbe kerülése.

Az izomerizációs folyamatokat a korai feltételezések szerint [52] két típusra lehet osztani: az első a gyűrűizomerizációk, a második a pozíciós izomerizációk (több szubsztituens esetén). A pozíciós izomerizáció tulajdonképpen gyűrűizomerizációkon keresztül megy végbe, ahol vegyértékizomerek intermediereként szerepelnek és a reakció során rearomatizálódnak, ezzel kialakítva a pozíciós izomert. Ennek néhány lehetséges útját mutatja a 4. ábra. A benzalénen és prizmánon és Dewar-benzolon keresztül valósulnak meg az 1,2- és az 1,3-transzpozíciók. Elsőként a xilolok esetében jelentették a jelenséget Wilzbach és munkatársai [53]. 250 nm-es fényforrást alkalmazva megvalósították mindhárom xilol izomerizációját gázfázisban, folyadékfázisban pedig a *m*-xilolét. Az *o*-xilol esetében azt találták, hogy a fő termék az *m*-izomer, *p*-xilol és eliminációs termékek csak kis mennyiségben képződtek (hidrogén, metán stb.). A magyarázat szerint 1,2-metil csere történt és a *p*-xilol csak az *m*-xilol továbbalakulásából származik. Bár a xilolok fotolízis során történő gyökképzése ismert volt, a szerzők arra jutottak, hogy az izomerizáció nem foglalt magába gyökképződést. Ezzel szemben Ward és Barta deuterált-*o*-xilol különböző hullámhosszon (hozávetőlegesen 250 nm és 190 nm) végzett fotolízise alapján azonos forró alapállapotú intermediert, és gyökök megjelenését állapították meg [54, 55]. A feltételezett mechanizmusban a metilcsoport hidrogénje leszakad, majd ennek a gyűrűkre addicionálódása metilcsoportok

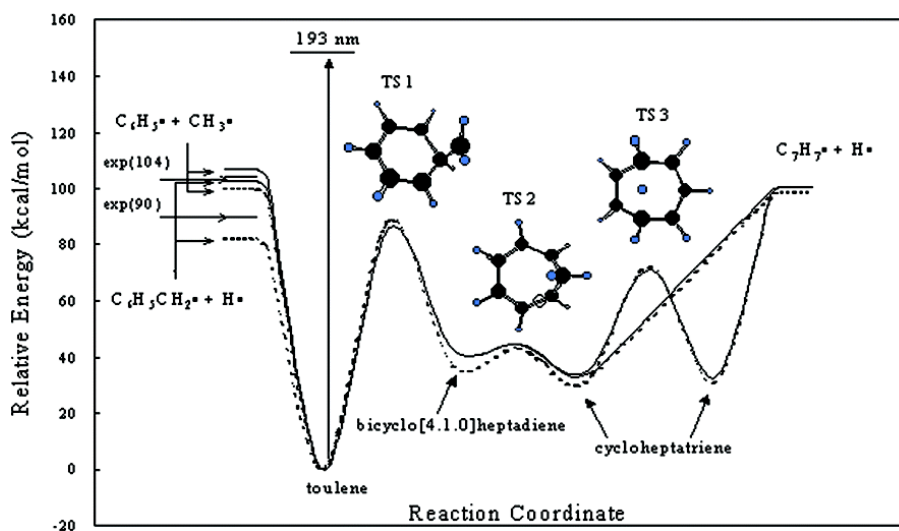


4. ábra. A benzol gyűrűn lejátszódó transzpozíció lehetséges útvonalai (az ábra forrása a [5] hivatkozás)

leszakadását, vándorlását eredményezi. Későbbi tanulmányok az S_1 állapot szerepét helyezték előtérbe [56], mivel a xenon elnyomta a fluoreszcenciát és az m -izomer képződését, triplet kvencser (kioltó) alkalmazásának pedig csak kis pozitív hatása volt a hozamokra. Anderson rámutatott, hogy a folyadékfázisban az izomerizáció hatékonysága a hőmérséklettel nő [57], Noyce és Harter pedig arra, hogy a gerjesztő fény hullámhosszának csökkentése szintén a nagyobb hozamokat eredményez [58].

Ezekkel az eredményekkel kapcsolatban fontos hangsúlyozni, hogy nem ütközésmentes körülmények között csupán a termékekből következtetve, szinte lehetetlen megállapítani, hogy azok szabadgyökös vagy nemdisszociatív folyamatokban keletkeznek-e. Erre jó példa, hogy több tanulmány is igazolta a xililgyökök jelenlétét folyadékfázisban 266 nm fotolizáló fény alkalmazása mellett, a gyökök fluoreszcenciája alapján [59, 60].

Értelemszerűen csak a gyűrűizomerizáció figyelhető meg a toluol esetében, de egészen 2002-ig nem számoltak be izomerizációról, annak ellenére, hogy cikloheptatrién UV bevilágítását régóta alkalmazták rezgésileg gerjeszt-



5. ábra. A toluol izomerizációs és disszociációs reakcióinak energiadiagrammja (az ábra forrása a [64] hivatkozás)

tett toluol előállítására, a reakciót kísérő pozitív képződési entalpia miatt [61–63]. Chih-Kai Lin és csoportja 2002-ben toluol molekulásugárban végzett 193 nm-es fotolízise során a disszociációs termékek (benzil-, fenilgyök és a megfelelő kisebb tömegű párjaik) mellett megfigyelték cikloheptatrién képződését, valamint ennek a disszociációját [64]. Hasonlókat tapasztaltak *m*-xilol esetében is azonos körülményeket alkalmazva [65]. A fő disszociációs termékek, *m*-metilbenzilgyök, benzilgyök mellett megjelent a metil-cikloheptatrién is.

A disszociációs folyamatokról általánosságban elmondható, hogy az S_1 -re, hozzávetőlegesen 250 nm-es fénnel történő gerjesztés a C-H kötés, míg a magasabb elektronállapotok gerjesztése kb. 193 nm-en mind a C-H mind a C-C kötések felszakadásához vezet. A mechanizmus tekintetében sokáig elfogadott volt a predisszociáció [66–69]. Később direkt kötésfelszakadást tételeztek fel, amely a molekula rezgésileg gerjesztett alap elektronállapotában (forró molekula) valósul meg [63, 70–76]. A kiszakadó atom/csoport sebességeloszlási profilja Maxwellinek adódott, és a transzlációs hőmérsékletek megegyeztek a rezgési hőmérsékletekkel, ami alapján belső egyensúlyt feltételezték a különböző rezgési módusok között [71, 72]. Nagyobb gerjesztési energia alkalmazáskor, szintén úgy találták, hogy a rendszer belső konverzióval először

S_1 -be (aminek élettartama kb. 50 fs), majd a forró alapállapotba jut vissza [73, 74]. A toluol esetében a H disszociáció sebességi állandójára $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ -et állapítottak meg [71], ami szintén a forró intermedier meglétét támasztja alá. Luther és munkatársai 193 nm-en vizsgálták a metilcsoport és a H lehasadásának arányát és 17%-ban tapasztalták az előbbit, és 83%-ban az utóbbit [76].

A fotolízises kísérletek kezdeti szakaszaitól jelentős számú szilárd fázisú környezetben végzett tanulmány született, ahol gyökök képződéséről számoltak be (szemben a benzollal). Kezdetben szerves oldószerekben (EPA, 3-metil-pentán, etanol) fagyasztották ki a toluolt és a xilolokat, majd ezekben végeztek fotolízist. Elsőként Porter és Wright számoltak be róla, hogy sikeresen előállítottak 77 K-en benzilgyököt toluol higanygőzlámpával való besugárzásával (254 nm) [66]. Xililgyökök előállítását először Johnson és Rice publikálták [77]. Bár sok szerző állított elő mátrixban metil-benzolgyököket, a munkák célja a legtöbb esetben nem a fotolízis folyamatának vizsgálata, hanem egyéb spektroszkópai kutatás [78–80]. A korai feltételezések szerint a toluol disszociációja szerves szilárd oldatokban egy két fotonos folyamat, és tirplet állapotokon keresztül valósul meg [81–83]. Vinogradova és munkatársai azt feltételezték [83], hogy a fotolízis egy intermolekuláris folyamatban játszódik le, amiben a toluol által felvett energia átadódik a gazda (a fagyott szerves oldószer) molekuláknak, és ezek disszociálnak első lépésben, majd ezen gyök vagy a gyökről származó hidrogén támadja meg a vendég (toluol) molekulákat. Ezen feltételezést a fent említett Johnson és Rice megcáfolták és bebizonyították, hogy unimolekuláris rekcióról van szó. *Para*-xilol fotolízisét Ar-mátrixban végrehajtva is sikeresen azonosították a gyököket [77]. Ez a 1963-as cikk elkerülhette a témával kapcsolatos rövid kommunikáció szerzőinek a figyelmét, mert ők is újra igazolták mindezt [84]. Fontos megfigyelni, hogy mátrixizolációs környezetben izomerizációról egyetlen esetben sem számoltak be.

3. Az alkalmazott kísérleti módszerek

3.1. Mátrixizoláció [85, 86]

A spektroszkópiai megfigyelések során alapvető igényként merülhet fel a kölcsönhatásmentes, izolált környezetben történő vizsgálata a kérdéses spéci-eszeknek. Az ideális körülményeket viszonylag jól megközelíthetjük gázfázisú mérések során. Itt azonban számolnunk kell a részecskék egymással, valamint a tárolóedény falával történő ütközésével, és a létrejövő intermolekuláris kölcsönhatásokkal. Illetve szintén fontos a megjelenő rotációs finomszerkezet, ami vagy bonyolítja a spektrumot vagy kis felbontás esetén szélesíti a sávokat. Ezek kiküszöbölése, pontosabban a lehető legteljesebb lecsökkentése érdekében különleges technikai megoldásokat kell alkalmazni. Lehetséges például a mintacellába uralkodó nyomás és hőmérséklet csökkentése, ekkor azonban a hatáskeresztmetszet csökkenése miatt a fényutat kell megnövelni (nagy mintatartók, multireflexiós cellák, Cavity Ringdown Spectroscopy), vagy szuperszonikus jet - fúvóka mintabeeresztés alkalmazása, ahol alacsony hőmérsékletű egymással nem ütköző molekulák árama hozható létre.

Azonban, ezek közül csak a jet technikák nyújtanak megoldást a vizsgálat tárgyát képző részecskék tényleges izolálására, azaz a környezetüktől való - reakciókat kizáró elzárására. Így a reaktív spéciések, például gyökök vizsgálatára gázfázisban, a rendkívül költséges és bonyolult technikai apparátust igénylő időfelbontásos lézeres kísérleteket leszámítva, nincsen lehetőség. Ezek elterjedése előtti áthidalhatatlan nehézségek hívták életre a mátrixizolációs technikákat, amelyekben a minta részecskéit egy inert, merev diffúziót gátló mátrixba zárjuk, ahol a vizsgált anyagok hosszú időn keresztül eltarthatóak.

3.1.1. A technika története [87]

A XIX. században egyszerű módot találtak a levegő cseppfolyósítására, és lehetővé vált a vizsgálandó anyagok alacsony hőmérsékletű tanulmányozása. A mátrixizolációs vizsgálatok őseinek tekinthető kísérletekben a mintát egyszerűen feloldották a folyékony nitrogénben vagy levegőben. Elsősorban szerves molekulák foszforeszcenciájának tanulmányozására használták a

módszert, ugyanis azt találták, hogy a kifagyasztott minták egy része UV-fénnyel történő bevilágítás hatására ezen az alacsony hőmérsékleten (77 K) fényt bocsájt ki, miközben hasonló szobahőmérsékleten nem mutat.

A kifagyasztásos technikának az alkalmazása a XX. század elején csak az emissziós mérésekre korlátozódott, ugyanis az előállított mátrixok, mint fagyott „oldatok” rossz optikai tulajdonságokkal rendelkeztek. Törésmutatójuk nagy volt, átlátszatlanok voltak és nagymértékben szórták a fényt. Ezért abszorpciós mérések megvalósítása lehetetlennek bizonyult. Előrelépést Gilbert Lewis és munkatársainak 1930-as munkássága hozott, akik olyan oldószerelegyek után kutattak, amelyek lehűtve üvegesen fagynak, és ennél fogva megfelelőek az optikai paramétereik, jó áteresztőképességet mutatnak az UV-látható tartományban. Az első sikeres folyadék a dietiléter, izopentán, etilakohol 5:5:2 arányú elegye, az EPA volt. Ezt sok éven keresztül sikeresen alkalmazták reaktív vegyületek vizsgálatára. Először Lewis és munkatársai vetették fel 1941-es munkájukban [88], hogy a szilárd merev mátrixok alkalmasak lehetnek a fotokémiai reakcióval előállított gyökök, ionok csapdázására és vizsgálatára. Első kísérletüket egy évvel később publikálták [89], amelyben tetrafenil-hidrazint EPA-ba fagyasztva állítottak elő difenil-nitrogént. Az EPA-nak, valamint az e mellett megjelenő további szerves (metil-ciklohexán) és szervetlen (SF_6 , CCl_4 , CO_2) alacsony hőmérsékletű üvegeknek közös előnye volt, hogy könnyen hozzáférhető hőmérséklet tartományban kifagyaszthatóak. Azonban nem bizonyultak kellően inertnek, mert a legreaktívabb gyökök reakcióba lépnek velük.

Ezért javasolta 1954-ben George C. Pimentel, akit a mai napig a modern mátrixizolációs technika szülőatyjának tekintünk, a nemesgázok alkalmazását [90]. A Journal of Chemical Physicsben közölt cikkében Xe-gázt alkalmaztak, mivel akkoriban laboratóriumában csak 66 K-es hőmérsékletet tudtak elérni. Megjegyzendő, hogy ezen a hőmérsékleten még nem kellően merev a Xe-mátrix sem, és nem gátolta a vizsgált NO_2 molekulák aggregációját. Ellenben a kísérlet jelentősége maga Pimentel felismerése, hogy alacsonyabb hőmérséklet elérésével ideálisak lehetnek a nemesgázmátrixok. Ugyanis rendkívül inertek, üvegszerűen fagynak ki és átlátszóak a teljes infravörös-, látható- és ultraibolya-tartományban. A későbbiekben nyitott Dewar-edénybe töltött

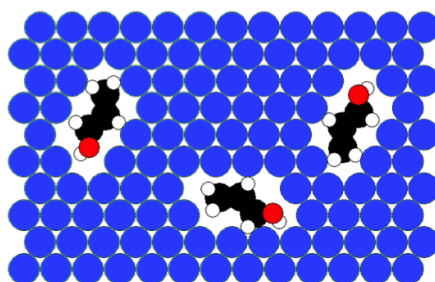
folyékony hidrogén és hélium segítségével tudtak alacsonyabb hőmérsékletet elérni, ez viszont felettébb veszélyesnek bizonyult és nem egy esetben sikerült a laboratóriumokat felrobbantani [91].

Ma már a többlépcsős zártkörös He-töltetű kompresszoros kriosztátok alkalmazásával nem jelent gondot a 8–10 K, sőt háromfokozatú rendszerek esetében a 4–5 K elérése. Így rutinszerűen alkalmaznak Ar- (legolcsóbb), Kr-, Xe-, N₂-, H₂-, Ne- mátrixokat. Új lehetőségeket rejt az elterjedőben lévő *para*-H₂ mátrix, aminek speciális tulajdonságai vannak. A mátrixizolációs technikát manapság a reaktív részecskék előállítása és szerkezetmeghatározása mellett, alkalmazzák molekuláris komplexek, inert spécieszek közötti gyenge kölcsönhatások, reakciómechanizmusok és intermedierek és konformációs eloszlások vizsgálatára. Utóbbi igen érdekes lehetőségeket kínál, ugyanis a kifagyasztás sebessége miatt a konformerek elegyét mátrixba csapdázva gyakorlatilag a beeresztési hőmérsékletnek felel meg a konformerarány, ha a konformációs gátak magassága az alacsony hőmérsékleten biztosított termikus energiánál nagyobb, és H-atom tunnelingre (azaz a H-atomok alagúthatással történő vándorlására) nincs lehetőség.

3.1.2. A mátrix tulajdonságai

A mátrixok kialakítása során számos szempontot kell figyelembe vennünk az ideális végeredmény elérése céljából. A technika alappillére, az izoláció tényleges megvalósításához a létrehozott mátrixban megfelelő anyagmennyiségarányban kell lennie a mátrixalkotó anyagnak, valamint a vizsgálandó molekulának. Ha azt feltételezzük, hogy a kérdéses spécieszek a mátrix atomjaival közel azonos méretűek, és a nemesgáz tércentrált köbös kristályába, az atomok helyére épülnek be, akkor legalább 1:1000 molarányt kell megvalósítani ahhoz, hogy 98,9%-uk valóban izoláltan helyezkedjen el.

Ehhez még a kifagyasztás előtt elő kell állítanunk az elegyet, aminek több technikai megvalósítása is lehetséges. Amennyiben a kérdéses vegyület tenziója elég nagy egy üvegből vagy fémből kialakított csőrendszerben, úgynevezett „vacuum line”-ban előre összeelegyíthető gázfázisban a mátrixalkotóval (Nincs szerencsés magyar fordítása a minta kikeverésére használt vákuum



6. ábra. Molekulák mátrixba fagyasztva

rendszernek ezért a továbbiakban is ezt alkalmazom). Az anyagmennyiségek nyomon követése fix térfogatok mellett egyszerűen nyomásmérésre vezethető vissza. Ha a mintánk szilárd (vagy igen kicsi tenziójú) fűthető mintatartókat alkalmazunk, amelyekben elpárologtatjuk a mintát és a mátrixalkotóval, mint vivőgázzal elkeverve juttatjuk a kifagyasztási ponthoz. A pontos anyagmennyiség, illetve anyagmennyiség-arány meghatározása ilyenkor további előkísérleteket követel meg. Az utóbbit a vivőgáz áramának változtatásával kontrollálhatjuk, míg a pontos anyagmennyiséget pedig nanokristálykvarcmérlegek integrálásával, tömegmérésre visszavezetve határozhatjuk meg. Ha a vizsgálni kívánt adott anyagot a beeresztés előtt még át is akarjuk alakítani, rendelkezésünkre állnak további technikai megoldások, például mintakeverők, pirolízises mintabeeresztők.

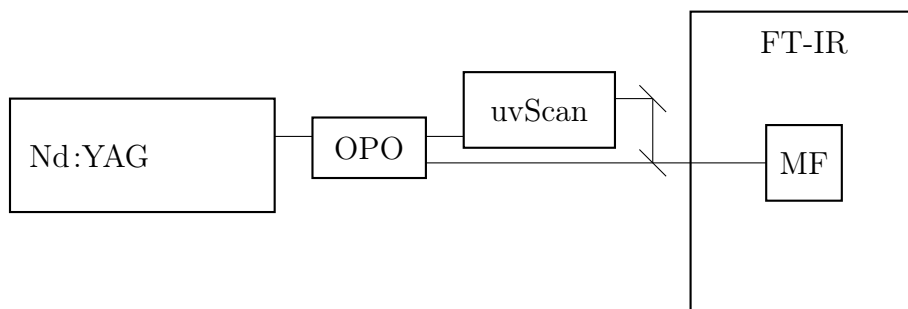
Az előkevert mintát ezután valamilyen mintabeeresztőn keresztül egy hideg felületre (részletesen lásd a 4.1. fejezetet) bocsájtjuk, ahol az megfagy. Fontos paraméter a megfelelő mátrix kialakítása szempontjából a mintabeeresztés sebessége. Ugyanis a mintánk közel szobahőmérsékletű, és időre van szüksége a lehűléshez, ezért ha túl nagy áramlással adagoljuk, lokálisan megolvadhat a képződő mátrix. Ekkor pedig megindul a bezárt molekulák diffúziója és aggregátumok képződhetnek, azaz egy-egy üregbe több molekula kerül. Ezért mindig a hűtés teljesítményének és a kérdéses hidegpontra vonatkozó hővezetésnek a függvényében kell az ideális sebességet kiválasztani. Nem hagyhatjuk a leválasztó felületet a mátrixalkotó olvadáspontjának felénél, harmadánál jobban felmelegedni, ha el akarjuk kerülni a spécieszek vándorlását. Az ideális beeresztési hőmérsékletnek, a végső szerkezet és a

mátrix optikai tulajdonságainak kialakulásában döntő szerepe van. Ha megfelelő hőmérsékletet alkalmazunk, a részecskék el tudnak rendeződni nagyobb fokú diffúzió megindulása nélkül, és így kicsi szórású mátrixot kaphatunk.

A kifagyás során a mátrix mikrokristályos szerkezetű lesz. Egyrészt mert az egykristályok kialakulásához nincsen elegendő idő a fagyás alatt, másrészt mert maguk a vizsgálandó molekulák – szennyeződésekhez hasonlóan – kristályképződési gócként szolgálnak. A minta spécieszei többféle orientációban is beépülhetnek a nemesgázmátrix üregeibe. Ez pedig az eltérő lokális szimmetria, illetve az eltérő kölcsönhatások miatt a spektrumvonalak felhasadásához vezet, amelyet az angol szakkifejezéssel (bevett magyar fordítás hiányában üregfelhasadásnak nevezhetjük) „site splitting”-nek nevezünk. A jelenség nem feltétlenül lép fel és meg is szüntethető a mátrix gyenge felmelegítésével, ami a fentebb említettek szerint lehetővé teszi a molekulák mozgását.

A kialakított mátrixokban az intermolekuláris kölcsönhatások igen kis mértékűek, ezért éles, egymástól jól elkülönülő spektrumvonalakat kapunk, ráadásul a szilárd rendszerekben – a legkisebb molekulákat leszámítva – a forgások gátoltak, ami tovább egyszerűsíti a spektrumok szerkezetét. Ez alól a *para*-H₂ mátrixok jelentenek kivételt, de ezekben a sáv szélesség még több nagyságrenddel kisebb. Természetesen a kismértékű kölcsönhatás nem jelenti a kölcsönhatás hiányát, a nemesgázmátrixok gyengén de perturbálják a molekulák energiaszintjeit. Ezért jellemzően a „szabad” állapothoz képest mátrixoktól függően 0,5-1%-os eltolódás figyelhető meg.

A mátrix felmelegedése nem csak problémaként jelentkezik, szándékos végrehajtása, azaz a mátrix hőkezelése (angol szakszóval annealing) számtalan lehetőséget nyit reakciók végrehajtására. Ehhez prekuzort és feleslegben hozzákevert reagenst tartalmazó mátrixot állítunk elő. A kifagyasztás után megmelegítve a rendszerünket – ez argon esetében 30-35 K hőmérsékletet jelent – a diffúzió útján meginduló pl. fotolízissel létrehozott prekursorok mind elreagálhatnak, így a mátrixon belül hozhatunk létre új molekulákat.



7. ábra. A mátrixizolációs kísérletek műszerelrendezése
MF: mérőfej

4. A kísérleti berendezések bemutatása

A spektroszkópiai mérések előző fejezetben taglalt követelményein túl, a fotokémiai reakciók, és ezen belül a fotolízis vizsgálata során rendkívül fontos a folyamat pontos feltérképezése szempontjából, hogy az alkalmazott fény tulajdonságait – ami a legfontosabb, hullámhosszát – kontrollálni tudjuk. Ennek oka, hogy a fotodisszociációs folyamatok során kulcsfontosságú, hogy mekkora energiát közöltünk a vizsgálandó molekulával, mivel az elnyelt foton fogja meghatározni mekkora energiával rendelkezik a molekula a disszociatív állapotban. A disszociációs sémát pedig a potenciális energia felületek és a vibrációs finomszerkezet által meghatározott energiaszerkezet, és ezen diszkrét energiaszint viszonya fogja megszabni. Ezért a hangolható lézereken alapuló technikák jelentik a fotodisszociációs reakciók legdirektebb és leghatékonyabb vizsgálati módszereit.

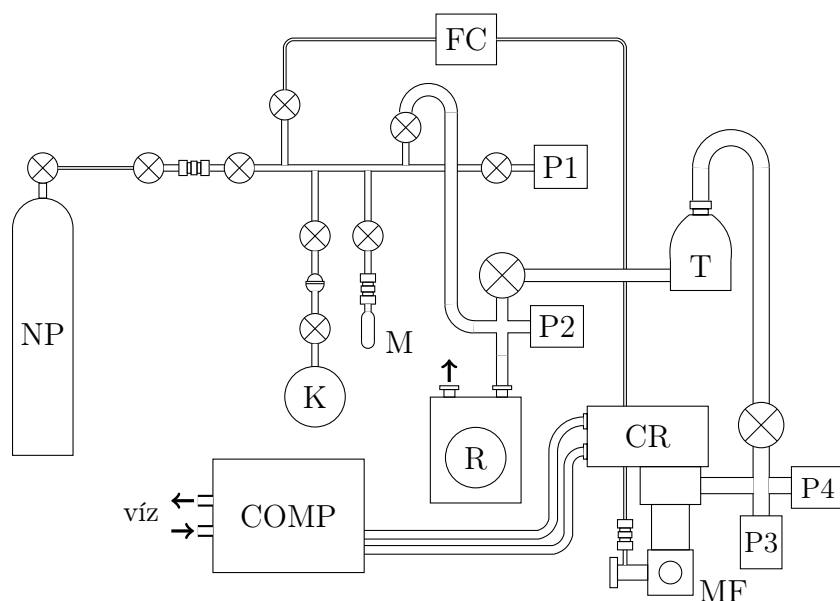
A kísérleteimet az ELTE Molekulaspektroszkópiai Laboratóriumában, a 2011-ben az MTA-val közösen létrehozott Lézerlaboratóriumban végeztem. A kutatócsoportunk által kialakított – és folyamatosan fejlesztett – műszer-együttesek korszerű spektroszkópiai és fotokémiai kísérletek kivitelezést tesz lehetővé, méghozzá moduláris módon.

A hangolható lézerfényt egy Nd:YAG szilárdtestlézerrel pumpált optikai parametrikus oszcillátor állítja elő. Ennek a hullámhossz-tartományát egy további kétszerezőkristály bővíti ki, amivel hangolható UV-fényhez jutunk. Az így létrehozott fénynyalábot a mátrixizolációs mérőberendezés mérőfejéhez

tereljük, ami egy Fourier-transzformációs infravörös spektrométerben van elhelyezve. Így a termékek azonosítása IR-spektrumuk alapján lehetséges. A részegységek egymáshoz kapcsolódását mutatja a 7. ábra. A következő fejezetben a részegységek részletes ismertetését teszem meg, a függelékben pedig a lézerjelenségek és nemlineáris optikai jelenségek elméletét mutatom be.

4.1. Mátrixizolációs berendezés

A rezgési spektrumok megméréséhez a mátrixokat a laboratórium George Pimentel után George névre keresztelt 2003-ban házilag épített mátrixizolációs berendezésén állítottam elő. A UV abszorpciós méréseket a később 2011-ben összeállított kisebb berendezésen (Marylin) végeztem. Mivel sok műszaki paraméterük azonos, ezért a rendszer ismertetésénél az elsőre szorítokozom. A rendszer vázlatát mutatja be a 8. ábra.



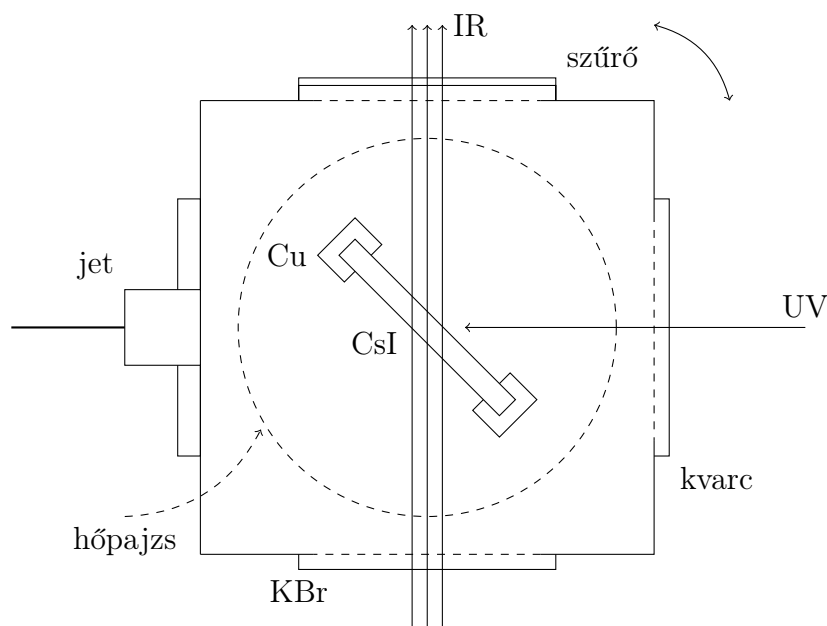
8. ábra. A mátrixizolációs berendezés

⊗: szelepek, NP: nemesgáz palack, K: keverő lombik, M: mintatartó,
MF: mérő fej, P1: piezo nyomásmérő, P2, P3: Pirani nyomásmérő,
P4: Penning nyomásmérő, FC: áramlásszabályozó, R: rotációs szivattyú,
T: turbómolekuláris szivattyú, COMP: kompresszor, CR: kriosztát

A mérések során a vizsgálni kívánt folyadékminta gőze – mivel a tenziójuk

elegendően nagy – az M mintatartóból az üveg „vacuum line”-ba párologtatható be, aminek döntő térfogatát a K jelzésű 1000 cm³-es lombik teszi ki. A „vacuum line”-ra utóbbi csiszolatos csatlakozáson keresztül, míg a mintatartó Ultratorr összekötővel csatlakozik. A mintaelőkészítő-rendszer nyomását a P1 piezoelektromos nyomásmérővel követhetjük. A nyomások aránya adott hőmérsékleten és térfogaton megegyezik az anyagmennyiségek arányával, így a keverék összetétele megállapítható. A mátrixalkotó nemesgázokat az NP jelzésű palackból, míg a nagy tisztaságú nitrogént az épületet ellátó közös rendszerből vezetjük a „vacuum line”-ba. A bekeverést a nyomásmérés pontatlansága miatt több lépcsőben hígítva végezzük. A minta oxigénmentesítése, annak folyékony nitrogénnel történő kifagyasztásával és a felette lévő gőztér leszívásával, majd ennek ismétlésével történik minden esetben (akkor is ha később kontrollált mennyiségű oxigéngázt keverünk a mintához). A kész mintát egy MKS Instruments 1179A típusú FC áramlásszabályzó vezeti a mérőfejhez. A megfelelő mátrix elérése céljából 1 sccm (standard cm³ min⁻¹) sebességgel választottam le a mintákat. A mérőfejben az rendszer hidegpontjának, az ablaknak a hűtését egy zártkörös kétlépcsős CTI M22 He-kriosztát (CR) végzi. Az egyik lépcső hűti a pajzsot (az ablakot) a másik lépcső a mintát. A hűtés a Gifford-McMahon ciklus alapján működik, amihez a He recirkulációját és kompresszálasát egy CTI 800-as kompresszor (COMP) biztosítja. A hidegujj (Janis 350CP) legfeljebb 8 K-ig hűthető. A környezetből érkező hőáram csökkentését nagyvákuum biztosításával oldjuk meg, legújabban sikerült $4 \cdot 10^{-9}$ bar végvákuumot elérni. A vákuum minőségét a P3 Pirani és a P4 piezoelektromos nyomásmérőkkel ellenőrizzük. A vákuumrendszer kétlépcsős. Egy rotációs szivattyú állítja elő a léghűtéses Pfeiffer turbomolekuláris szivattyú (T) működéséhez szükséges elővákuumot. A fejet a turbómolekuláris szivattyúval valamint azt a rotációs szivattyúval nemesacél harmonikacsövek és csatlakozások kapcsolják össze.

A fej vázlatos keresztmeteszt rajzát az 9. ábra mutatja be. A mintát egy a vizsgálendő spektroszkópiai tartományban áteresztő felületre választjuk le, jellemzően CsI, CsBr, esetleg BaF₂ sóablakokra IR, és kvarcablakra UV-mérés esetén. Ezek egy, még működési hőmérsékleten is lágy In-tömítésen keresztül illeszkednek a vörösréz foglalatukba, amely szintén In tömítésen



9. ábra. A mérőfej felépítése

keresztül van a hidegujjhoz rögzítve. Infravörös mérések és fotolízis során mintatartóra 45 fokban érkezik be mind az IR- mind az UV-sugárzás. Így a fej kialakítása lehetővé teszi a párhuzamos mintabeeresztést, mérést, és besugárzást. UV-mérések esetén a fényútra merőlegesen szereljük az ablakot a reflexió csökkentése érdekében. Ekkor forgatni kell a leválasztás és a mérés, és a besugárzás és a mérés között. A mérőfej ablakai az infravörös mérés irányában KBr-ből, míg a lézerbesugárzás irányában kvarcból vannak a megfelelő átengedő képesség miatt. A mintatartóablak anyagi minősége korlátozást jelenthet a fotolízises kísérletekben mivel pl. a CsI ablak nem enged át 250 nm fölött, ezért kísérleteimnél a leválasztást kénytelen voltam a besugárzás oldaláról megtenni. Az ablak hőmérséklete egy Si-dióda hőmérő segítségével követhető, valamint egy fűtőszállal a Lakeshore 321 típusú hőfokszabályzóval tized K pontosan beállítható. Az mátrix optikai minősége szempontjából kritikusan fontos a leválasztási hőmérséklet. Ar esetében jellemzően 15 K, míg nitrogénnél 11 K esetében találtam a legideálisabbnak a leválasztást, így volt a legkisebb a mátrix szórása.

4.2. Fényforrás

Az elsődleges sugárforrásként Spectra Physics Quanta Ray LAB 150-10 Nd:YAG lézert alkalmaztam. Ez egy 10 Hz-en impulzusüzemben működő szilárdtestlézer, amely pumpálása Xe-villanófénylámpával történik optikai úton. A villanólámpák fényét parabolikus aranybevonatú tükrök terelik a zártkörös vízhűtéssel ellátott kettős konfigurációjú neodímium-ittrium-alumínium-gránát tömbökre. A lézer működtethető ún. Q-kapcsolt üzemmódban is, amelyet egy Pockell-cellával lehet megvalósítani. Ezzel az alaphangon, 1064 nm-en elérhető maximális teljesítmény 650 mJ / impulzus. A lézerfény vonalszélessége $1,00 \text{ cm}^{-1}$. A lézer alaphangjának frekvenciakonverzióját a házban belül elhelyezett BBO nemlineáris optikai kristály valósítja meg. Ezzel elérhető a frekvencia kettőzés (532 nm-es kimenő fény), háromszorozás (355 nm), és négyszerezés (266 nm) Type I és II üzemmódban (ezek részletesebben a függelékben). Az említett hullámhosszakon a csúcsteljesítmény rendre 300, 270, 180 mJ / impulzus. A kísérleteim során mindvégig 355 nm-es impulzusokat alkalmaztam, amelyek időtartama 2-3 ns.

A lézer segítségével egy GWU-Spectra Physics Versa Scan MB-ULD 240 típusú optikai parametrikus oszcillátort hajtottam meg. Ebben a nemlineáris közeg egy KH_2PO_4 egykristály, amelyen a fázisillesztés szöghangolással valósul meg. A belépő fotont az OPO egy láthatótartományba és egy infravörös-tartományba eső sugárzásra bontja, amelyek energiájának összege megegyezik a belépőével. A hangolást kalibrációs függvény segítségével egy számítógépvezérelt lineáris aktuátor (léptetőmotor) végzi. Az OPO által lefedett tartomány 412 nm-től 2800 nm-ig terjed. A rendszer optikai felépítéséből adódóan igen kis divergenciát², $<2 \text{ mrad}$ -ot kínál, a vonalszélessége pedig $3-7 \text{ cm}^{-1}$. A nyaláb átmérője kellően nagy a mintatartóablak lefedéséhez. A kinyerhető energia impulzusonként 100 nm-en jellemzően 16-18 mJ. A rendszer hatásfoka közelítőleg 20%, így pumpálásból megmaradó alaphangot az OPO-n belül, egy prizmával választják le a signal frekvenciáról, és egy fénycsapdában nyelődik el.

A kísérleteimhez a látható sugárzást használtam, amit egy további frek-

² ULD = Ultra Low Divergence

venciakettőző egységen vezettem keresztül. A GWU-Spectra Physics uvScan berendezésben két SHG kristály található, amelyek segítségével a belépő fotonok egyesíthetők és a frekvencia megkétszerezhető. Az OPO-val együtt ez kibővíti a működési tartomány 213–350 nm-es régióra. Az OPO frekvenciájának szeparációja a házon belül Pellin-Broca prizmarendszerrel történik. Az uvScan szintén léptetőmotorok segítségével hangolható. A léptetőmotor vezérlése a fent már említett szoftverbe van integrálva, ezért az uvScan az OPO-val együtt üzemeltethető. Az eredményül kapott UV-sugárzást tükrökkel tereltem a mátrixizolációs berendezés mérőfejéhez. Megjegyzendő, hogy a lézer nemlineáris kristályának hangolása és a teljesítmény optimalizálása a frekvenciakeverő berendezések meghajtásával történik, azaz az OPO és uvScan pumpálása mellett maximalizáljuk a kilépő teljesítményt. Ennek oka, hogy a keltett UV-sugárzás egy része reflexiót szenved és visszaverődik a lézer BBO kristályába, majd elnyelődik. Ezáltal változik a kristály hőmérséklete, ami befolyásolja a törésmutatót.

4.3. FT-IR spektrométer

Az infravörös spektrum felvételéhez egy Bruker IFS 55 FT-IR készüléket alkalmaztam. A készülék egy Global (SiC) hőmérsékleti sugárzó és egy W-izzólámpa forrással is el van látva. Ez előbbi a középső (és távoli), az utóbbi a közeli IR-tartományban használatos. NIR méréseknél alkalmazható W-izzószálas lámpa. A méréseimet a MIR (középső infravörös tartományban) végeztem, a mátrixizolációs spektrumok felvétele $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ között történt. A jelek detektálása félvezető MCT (Mercury-Cadmium-Tellurium) szenzoron történt, aminek hűtésére folyékony nitrogént alkalmazunk. A készülék legjobb felbontása $0,5 \text{ cm}^{-1}$, de a méréseim alatt 1 cm^{-1} felbontást alkalmaztam. A spektrumok felvételét 128, 512 illetve 1014 interferogram átlagolásával végeztem. A hátterek minden esetben 1024 interferogram átlagolásával készültek.

4.4. UV-VIS spektrométerek

Az UV-spektrumok VarianCary3E típusú kétutas spektrométerrel kerültek rögzítésre. A mérési tartomány a kísérletet céljának megfelelően 200–350 nm volt. A spektrométer sugárforrása a közeli UV és a látható tartományban egy W-izzószálas lámpa, valamint a távoli UV-tartományban pedig egy deuteriumlámpa. Az alkalmazott lépésköz a rögzített spektrumokban 0,33 nm és az egyes hullámhosszokon az átlagolás 1 s-os volt.

A diszperz fluor-, illetve foszforeszcencia spektrumok rögzítéséhez egy kisebb mobilis Ocean Optics HR2000 típusú spektrométert használtam, amelyhez a mátrix mérőfejéhez csatlakoztatható száloptikán keresztül jut el a fény. A készülék felbontása 0,035. A 200-1100 nm-es tartományt 1 másodperces átlagolással mértem meg.

5. Alkalmazott elméleti kémiai módszerek

A fotolízis termékek azonosításához elengedhetetlen azok számított spektrumának ismerete különösen akkor, ha nem áll rendelkezésre korábbi kísérleti adat, illetve azok nem elég megbízhatóak. Továbbá a mennyiségi elemzés céljából szükségesek a számított IR-intenzitások. Sok számított eredmény elérhető az irodalomban is, azonban ezek változatos módszereket és bázisokat alkalmaznak. Az összevethetőség azonban megköveteli, hogy minden esetben az azonos elméleti szint alkalmazzunk. Ezért új számításokat végeztem azonos elméleti szinten a Gaussian09 program segítségével [92]. Optimalizáltam a molekulák geometriáját és kiszámítottam a rezgési spektrumukat minden esetben DFT (Density Functional Theory, azaz sűrűségfunktional-elmélet) módszerrel, B3LYP funkcionállal, cc-pVTZ bázist alkalmazva. A számított hullámszámokat a B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten Ar-mátrixos kísérleti adatokra meghatározott 0,97-es skálafaktorral szoroztam az asszignáció előtt [93].

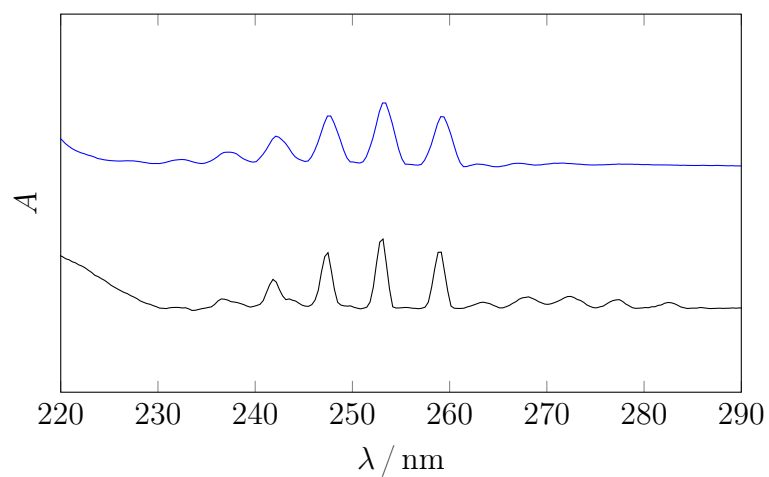
A DFT módszerek Hohenberg és Kohn tételén alapszanak, amely kimondja, hogy az alapállapotú energia teljességgel meghatározható az elektronsűrűség (ρ) ismeretében. Azaz egyértelmű megfeleltetés van a rendszer energiája és elektronsűrűsége között. Ennek a tételnek a jelentőségét a számítások mikéntjét megvizsgálva érthetjük meg. Ugyanis egy N elektronból álló rendszer hullámfüggvénye $4N$ koordináta függvénye, míg az elektronsűrűség mindig csak a háromdimenziós tér három koordinátájának függvénye. Ezért ha a hullámfüggvény helyett az elektronsűrűség alapján számítjuk az energiát, akkor a szükséges számítási kapacitás és így a számítási idő is jelentősen csökkennek. Különösen igaz ez a rendszerek méretének növelésével. Azonban annak ellenére, hogy bizonyított az elektronsűrűség és az alapállapotú energia egyértelmű megfeleltetése, a kettő közötti kapcsolatot kifejező egzakt funkcionál nem ismert. Ezért a DFT módszerek minőségét alapvetően meghatározza a kiválasztott funkcionál. Az általam alkalmazott B3LYP funkcionál az egyik legelterjedtebb, nevét kidolgozóiról – Becke, Lee, Yang és Parr – kapta.

6. Kísérleti eredmények

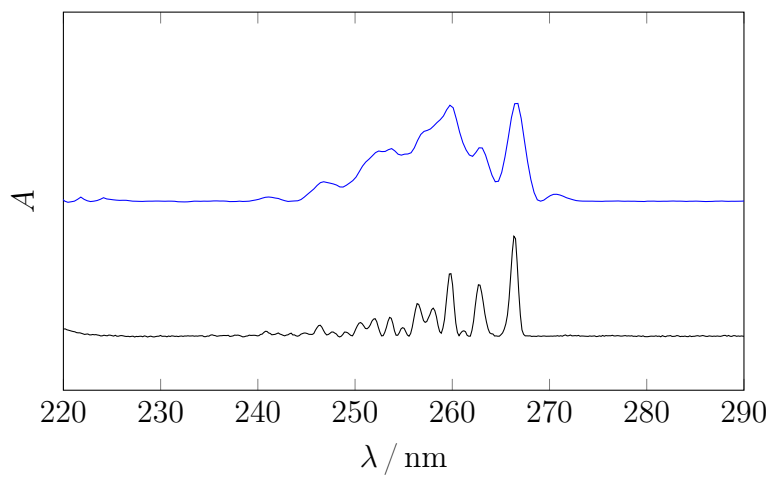
6.1. Mátrixizolációs UV-mérések

A fotolízises kísérletek megkezdése előtt felvettem a 200–350 nm-es tartományban a vegyületek abszorpciós UV-spektrumát. Ez a tartomány átfogja az általam vizsgálni kívánt 230–280 nm-es részt. A méréseket mind Ar-mátrixban, mind N₂-mátrixban elvégeztem. Mindegyik vizsgált vegyület esetében ez a tartomány az első gerjesztett elektron állapotra történő gerjesztésnek felel meg. A benzol esetében a $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ átmenetről beszélünk. Annak ellenére, hogy a metilált származékok szimmetriája nem D_{6h} (hanem toluol, *o*-xilol, *m*-xilol és *p*-xilol esetében rendre C_s , C_{2v} , C_2 C_{2h} a metilrotor megengedett forgása miatt), a szubsztitúció csak kismértékben változtatja meg a π molekulapályák szimmetriáját, ezért szokás kicsit elnagyolva ugyanezt a jelölésmódot használni a származékok esetében is. Széles körben elterjedt a Platt-féle szimbólumok alkalmazása is, ezen a sávrendszer jelölése 1L_b . Ezek a $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetek a molekulapályák alakjából adódóan szimmetria tiltottak, ezért igen kis intenzitásúak. A hozzájuk tartozó moláris abszorpciós koefficiens 200–600 dm³mol⁻¹cm⁻¹. Valójában a rezgési deformációk miatt lesznek megengedettek, és abból nyernek intenzitást. A mátrixizolációs kísérletben a kis intenzitásokból adódóan, az UV-méréseknél általában alkalmazott mennyiségekhez képest többet kellett leválasztani a megfelelő abszorbanancia eléréséhez, jellemzően 80–100 standard cm³ Ar-vegyület keveréket. Ennek következtében viszont a mátrix szórása is jelentősen megnő, amit korrigálni kellett. A kapott eredmények a 10–14. ábrákon láthatóak.

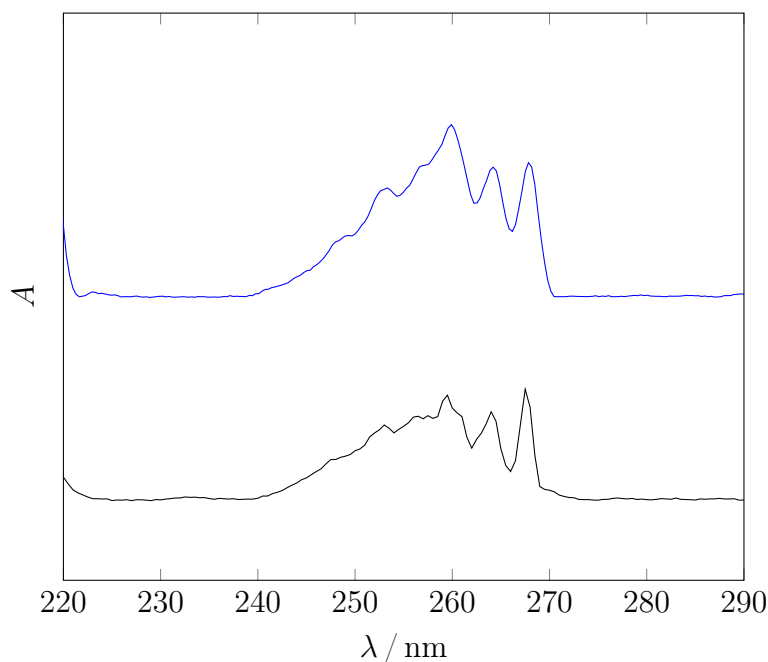
A benzol, a toluol és a *para*-xilol esetében Ar-ban az egész tartományban szerkezete van az abszorpciós sávnak. A többi esetben a nagyobb hullámhosszoknál megfigyelhető struktúra elveszik, belefolyik egy folytonos szerkezet nélküli széles sávba. Ez a nitrogénben felvett spektrumokra még jellemzőbb, ott a toluol esetében is eltűnik a szerkezet. Ez jellemzően direkt disszociációt sugallna a kisebb hullámhosszokon, de további megfigyelések ezt nem támasztják alá. Az adiabatikus és a vertikális átmenet Ar-ban, a benzolt leszámítva, egybeesik, míg nitrogénben megfigyelhető, hogy a *para*-



10. ábra. A benzol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), a benzol: N_2 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)

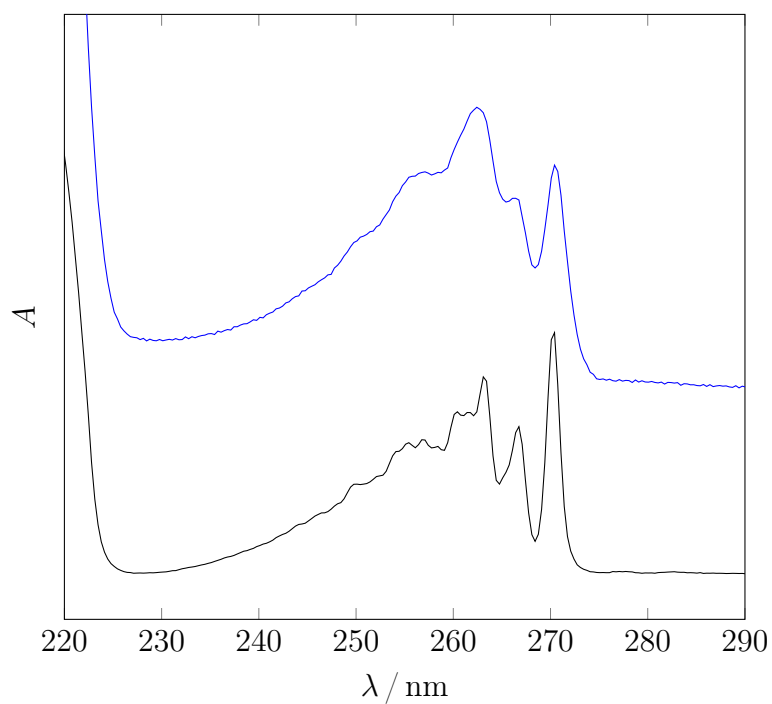


11. ábra. A toluol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), a toluol: N_2 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)

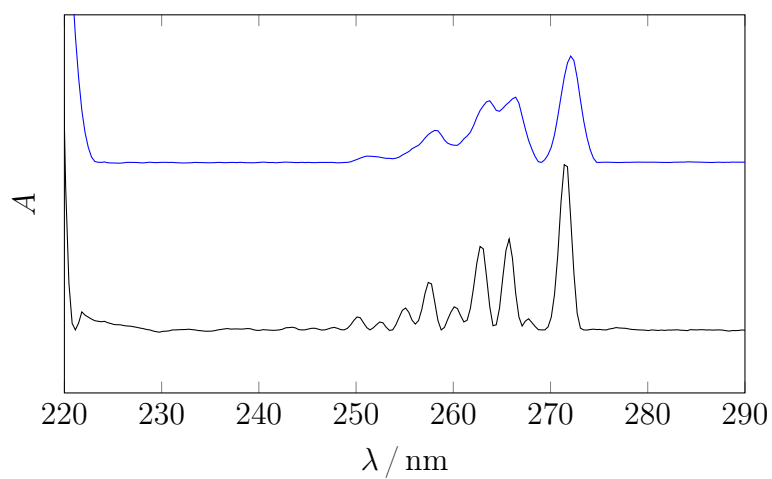


12. ábra. Az *o*-xilol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), az *o*-xilol:N₂ 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)

xilolt leszámítva nem azonos a legnagyobb intenzitású átmenet a vertikális gerjesztésnek megfelelővel. Az elnyelések maximumainak hullámhosszát tartalmazza a 1. táblázat. A szerkezet különbségén túl a maximum helyének eltolódása a két mátrixban kicsi ($<0,3$ nm). A táblázat üres sorai azokat a sávokat jelentik, amelyek nem voltak megfeleltethetőek az adott mátrixban a másikkal. Mivel oxigén tartalmú reaktív mátrixokban is végeztem kísérleteket, kontroll kísérletként 5% oxigén tartalmú Ar-mátrixban is megmértem a benzol spektrumát. A táblázatban is látható értékek alapján nem volt számottevő eltolódás kimutatható, kevesebb mint 0,05 nm. Ami alapján azonos hullámhosszok alkalmazhatóak a fotolízishez az inert és a reaktív mátrixok esetében is, vegyülettől függetlenül. Természetesen ez csak a kísérletben alkalmazott alacsony oxigéntartalom mellett fogadható el igaznak.



13. ábra. A *m*-xilol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), a *m*-xilol:N₂ 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)



14. ábra. A *p*-xilol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), a *p*-xilol:N₂ 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)

1. táblázat. A benzol és származékainak elnyelési maximumai

anyag	Ar λ_{max} / nm	N ₂ λ_{max} / nm	Ar + 5% O ₂ λ_{max} / nm
benzol	259,0	259,3	259,0
	253,0	253,3	253,0
	247,3	247,6	247,3
	241,9	242,3	241,9
		237,3	
		270,7	
toluol	266,4	266,6	
	262,8	262,9	
	261,0	259,8	
	259,8	257,2	
	258,0	253,6	
	256,5	245,0	
	254,9		
	253,6		
o-xilol	267,6	267,8	
	264,0	264,2	
	261,0	259,9	
	259,5	256,8	
		252,9	
m-xilol	270,3	270,5	
	266,6	266,4	
	263,3	262,5	
	261,7	256,8	
p-xilol	271,6	272,1	
	267,6	266,2	
	265,7	263,6	
	262,8	258,3	
	260,1	251,3	
	257,5		
	255,1		

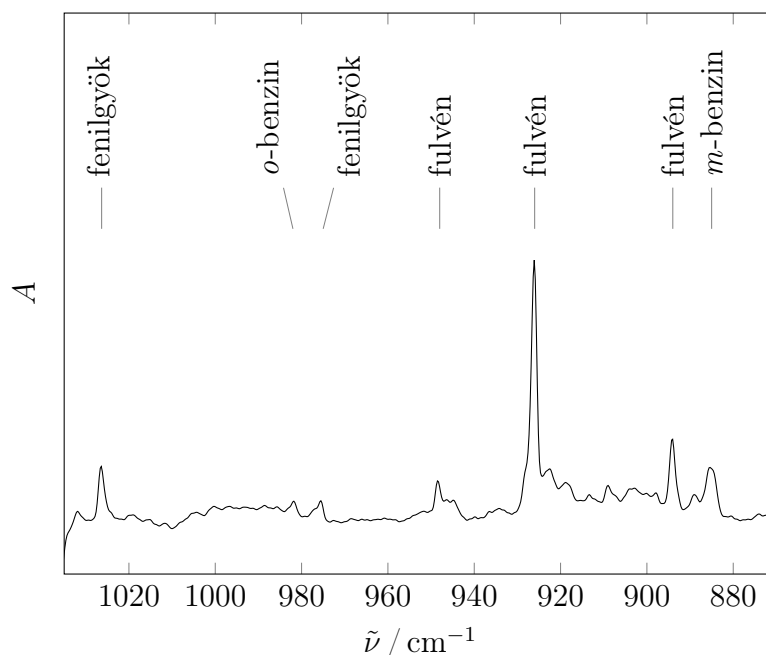
6.2. Fotolízis inert mátrixokban

A fotolízises kísérleteket adott mátrixalkotó gáz esetén többnyire egyazon mátrixban végeztem, és nem hullámhosszonként külön-külön. Ennek fő oka, hogy ezek a mátrixizolációs kísérletek rendkívül időigényesek. Egyetlen mátrix előállítása és a fotolízis elvégzése egy egész napot vesz igénybe. Valamint az azonos optikai minőségű mátrixok reprodukálása nehézkes. Természetesen az átalakulás mértéke függ a lézer teljesítményétől is, de ennek kiküszöbölése megoldott a lézerteljesítmény gyakori ellenőrzésével. Mindez nem okoz problémát a kiindulási anyag bomlási sebességének vizsgálatában, különösen ha a kiindulási koncentrációval korrigálunk.

6.2.1. Benzol

A benzol fotolíziséhez az előzőleg oxigénmentesített mintából 1:1000 arányú benzol:Ar és benzol:N₂ elegyeket választottam le. Majd a mátrixot OPO segítségével hangolt lézerfényvel az 1. táblázatban jelzett első négy hullámhosszon 1 órán keresztül fotolizáltam. Az eredeti MIR IR-spektrum és a fotolízis után felvett spektrum különbségi spektrumában, számos új sáv jelent meg mindegyik hullámhossz alkalmazása esetén, illetve mind a két mátrixalkotó gáz esetében. A hatékonyság vizsgálata előtt, azonosítottam a mátrixban létrejövő új anyagokat. Az azonosítást egyrészt korábbi kísérleti eredményekből ismert mátrix IR-spektrumok [94–99], másrészt a saját számítási eredményeim alapján végeztem. Az azonosítható termékek az Ar-mátrix esetében a fenilgyök, a fulvén, az *o*-benzin, a *m*-benzin, és kis mennyiségben a benzvalén voltak. Az argonban legnagyobb hullámhosszon végzett fotolízis kísérlet eredménye látható a 15. ábrán. Nitrogénben a benzvalén nem volt azonosítható. A korábbi 253,9 nm-es argonban végzett kísérletben megjelenő Dewar-benzol [39] legintenzívebb sávjai sem voltak megfigyelhetőek a spektrumban, és számított sávoknak megfelelőek sem.

Az azonosítás során nehézség, hogy a benzol sávjai esetenként átfedhetnek az új sávokkal, vagy a benzol nagy intenzitású sávjainak oldalában vállaként jelenhetnek meg. A 2-6. táblázat tartalmazza a kísérleti hullámszámokat és intenzitásokat, valamint ezek hozzárendelését a számított értékekhez.



15. ábra. A benzol:Ar elegy különbségi (fotolízis előtti - fotolízis utáni) MIR spektrumának részlete 1 óra 259 nm-en történő fotolízis után

Látható, hogy az alkalmazott elméleti szint jól megközelíti a kísérleti hullámszámokat. Mindemellett több sáv azonosítására egyrészt kis intenzitása, másrészt az előbb említett átfedések mellett nem volt lehetőség. Ezeket a hullámszámokat üresen hagytam a táblázatokban, ahol pedig az asszignáció bizonytalan egy csillaggal megjelöltem a kérdéses hullámszámot. Különösen igaz ez a 3000 cm^{-1} körüli régióban, a C-H nyújtórezgések esetében. Itt az intenzívnek számított új sávok közül csak kevés volt asszignálható. Fontos megjegyezni a relatív IR-intenzitások kapcsán, hogy azok csak tájékoztató jellegűek, mivel egyes sávok nem azonosíthatóak – esetlegesen a prekursor sávjai miatt –, és így nem is számítható a valós relatív arány.

A termékek IR abszorpciós sávjainak asszignálása után, a különbségi spektrumokban nem maradt a zajból jelentősen kiemelkedő azonosítatlan sáv. Természetesen meg kell jegyezni, hogy a mátrixokban szinte kivétel nélkül kis mennyiségben széndioxid volt jelen. Ennek sávjainak intenzitása azonban kicsi, és nem zavar a kérdéses termékek vizsgálatában.

Egyazon mátrixban különböző hullámhosszon, valamint azonos hullám-

hosszon (szigorúan véve az UV-sávok azonos rezgési átmeneteinél) különböző mátrixalkotó gázban végezve a fotolízist különbségek figyelhetők meg a hatékonyságban és a képződő termékek arányában. Valamint a hullámhossz változtatásával megfigyelhető a termékek tovább, illetve visszaalakulása is a termékek jelintenzitásának csökkenésével. Ez utóbbi nehezíti a kapott eredmények kiértékelését a termékek esetében, de nem lehetetleníti el azt.

A termékek arányának megállapítása, valamint a hatékonyság számszerűsítése céljából integráltam az adott termék asszignált sávjai közül néhánynak a jelterület változását, az adott hullámhosszú fotolízis után nyert különbségi spektrumban. Majd ezeket a mennyiségeket elosztottam az adott termékre kiszámított (mindegyikre azonos elméleti szinten számolva) moláris abszorpci-óval, így egy anyagmennyiséggel arányos számot kaptam az adott anyagokra. Ezeket átlagoltam, hogy a számított intenzitás bizonytalanságát csökkenteni tudjam. Majd a kapott anyagmennyiséggel arányos változásokat lenormáltam a benzol kérdéses kísérletre vonatkozó kiindulási mennyiségével, azaz egy kiválasztott sávja alatti területtel. Ez azért szükséges, mert elsőrendű kinetikát feltételezve a termékek képződése függ a benzol kiindulási koncentrációjától. A gyök, illetve az izomerizációs termékek esetében az elsőrendű kinetikai feltételezése pedig jogos. A termékek jeleinek integrálása mellett a benzol néhány sávjának változását is kiszámítottam, majd elvégeztem vele a fent leírtakat. Végeredményben az így kapott számokat mind skáláztam, hogy a mindkét mátrixra nézve leghatékonyabb benzol bomlás esetében -10,00 legyen a csökkenés. A így kapott eredmények a 2. táblázatban láthatóak.

A termékképződés arányai szigorúan véve, csak az első hullámhosszokon (259 nm és 253 nm) végzett fotolízis esetében vethetők össze, mivel látható módon pl. a 259 nm-en képződött termékek a 241,9 nm-es besugárzás során át- vagy visszaalakulnak, ezeket jelzik a táblázatban a - jelek. Becsléseim szerint az értékek nagyságrendileg helytállóak, de a számított intenzitások bizonytalansága miatt, valamint azért mert a mátrix is módosítja az intenzitásokat, a pozitív értékek összege nem pontosan adja ki a negatívok összegét.

A fenti bizonytalanságokkal együtt is a tendenciák megfigyelésére alkalmasak az eredmények. Látható, hogy összeségében az Ar-mátrixban a benzol fogyása és a termékek képződése sokkal nagyobb mértékű a nitrogén-

2. táblázat. A benzol fotolízisének hatékonysága különböző mátrixokban és különböző hullámhosszokon, termékek mennyiségének változásának aránya

mátrix	spéciesz	hullámhossz ^a			
		259 nm	253 nm	247 nm	241 nm
Ar	fenilgyök	1,46	2,21	-	-
	fulvén	0,59	0,53	-	-
	bezvalén	0,10	0,18	0,27	0,41
	<i>o</i> -benzin	0,41	0,39	-	-
	<i>m</i> -benzin	1,39	0,57	-	-
	benzol	-8,18	-10,00	-4,20	-6,50
N ₂	fenilgyök	0,39	0,50	-	-
	fulvén	0,07	0,11	-	-
	benzvalén	0,00	0,00	0,00	0,00
	<i>o</i> -benzin	0,06	0,04	-	-
	<i>m</i> -benzin	0,27	-0,07	-	-
	benzol	-0,95	-1,46	-0,56	-0,37

^a A táblázat adatai 3 fotolízis kísérlet eredményeiből készültek. Az elsőben a benzol:Ar 1:1000 arányú elegye 259,0 és 241,9 nm-en 1-1 órát volt besugárzva, a másodikban azonos összetételű elegy 253 és 247,3 nm 1-1 órán át volt besugárzva. A harmadikban 1:1000 arányú benzol:nitrogén elegy 259,24, 253,3, 247,6 és 242,3 nm-en 1-1 órát volt fotolizálva. Az áttekinthetőség miatt a hullámhosszok kerekítve szerepelnek.

mátrixhoz képest. Továbbá a fenilgyök képződése hatékonyabb 253 nm-en, mint 259 nm-en. A fulvén, és benzvalén mint izomerizációs termék képződése kisebb hatékonysággal megy végbe a fenilgyökhöz képest. A fulvén képződése a hullámhossz csökkenésével a lassul. A benzvalén, amelyből a feltételezések szerint a fulvén maga képződik, az argonban egyre nagyobb mértékben van jelen a hullámhossz csökkenésével. A negatívnak adódó mennyiségváltozások annyi következtetést azért megengednek, hogy láthatóan jóval kisebb hatékonysággal keletkezik fenilgyök és benzin molekulák a kisebb hullámhosszokon, mivel a feltételezhető termelődésük nem tudja kompenzálni az ezeket fogyasztó mechanizmusokat. Így végeredményben negatív változás adódik. Itt fontos megjegyezni, hogy a számított moláris abszorpciók bizonytalansága nagy, ami miatt aránytalanságok adódhatnak.

3. táblázat. A fenilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai

	ν	kísérleti	$I_{\text{IR,rel}}$	számított	
		$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
a ₁	1			3101	10,4
	2	3071	0,004	3088	5,1
	3			3069	1,2
	4			1536	0,6
	5	1441	0,019	1421	6,6
	6	1152	0,001	1129	0,1
	7	1027	0,008	1017	8,6
	8	993	0,001	991	0,3
	9	976	0,004	952	1,6
	10			596	1,8
a ₂	11			938	0,0
	12			790	0,0
	13			389	0,0
b ₁	14	970	0,001	969	0,2
	15	874	0,001	866	0,3
	16	706	0,077	699	52,4
	17	657	0,022	653	13,9
	18			412	0,5
b ₂	19			3090	21,3
	20			3075	4,4
	21	1581	0,001	1588	1,9
	22	1432	0,013	1413	5,3
	23			1300	0,4
	24	1284	0,001	1254	0,1
	25	1158	0,000	1130	0,2
	26	1062	0,002	1038	3,8
	27			578	0,6

4. táblázat. A fulvén számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai

	ν	kísérleti		számított	
		$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR,rel}}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
a ₁	1			3135	3,4
	2			3112	8,6
	3			3045	6,8
	4			1650	2,0
	5	1488	0,010	1486	30,0
	6	1450	0,004	1414	0,0
	7	1343	0,024	1333	25,0
	8	1080	0,004	1073	1,8
	9	982	0,001	970	2,7
	10	908	0,002	908	1,4
	11			659	0,0
a ₂	12			920	0,0
	13			760	0,0
	14			674	0,0
	15			480	0,0
	16	926	0,038	937	3,8
b ₁	17	894	0,008	883	8,5
	18	770	0,041	773	47,7
	19	616	0,029	620	41,2
	20			204	4,1
	21			3129	12,4
b ₂	22			3126	6,8
	23			3045	6,8
	24			1568	0,0
	25	1314	0,000	1299	0,1
	26	1232	0,001	1222	0,2
	27	1077	0,003	1075	8,2
	28	948	0,004	944	36,8
	29	797	0,001	784	0,9
	30			335	0,4

5. táblázat. A benzvalén számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési frekvenciái

	kísérleti ^a			számított	
	ν	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR,rel}}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
a ₁	1			3150	8,2
	2			3112	11,9
	3			3089	0,3
	4			1578	4,3
	5			1367	0,2
	6			1152	2,1
	7			1071	0,0
	8			950	0,3
	9			879	0,0
	10	734	0,002	733	79,0
	11			665	6,2
a ₂	12	1099	0,000	1089	20,9
	13			884	0,0
	14			860	0,0
	15	734	0,002	735	2,0
	16			526	0,0
	17			3092	25,8
b ₁	18			1071	2,0
	19		0,003	959	0,3
	20	763	0,001	748	0,0
	21	638*	0,001	615	0,2
	22			495	8,1
	23			3124	5,8
b ₂	24			3091	13,8
	25			1290	4,4
	26			1221	3,1
	27			1164	1,8
	28			943	0,3
	29	845*	0,004	829	3,3
	30	810	0,003	793	12,2

^a A *-gal jelölt hullámszámok hozzárendelése bizonytalan.

6. táblázat. Az *o*-benzin számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai

	ν	kísérleti		számított	
		$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR,rel}}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
a ₁	1			3107	6,5
	2			3104	26,5
	3	1916	0,001	1956	0,0
	4	1413	0,001	1441	0,5
	5	1271	0,001	1269	1,6
	6	1090	0,001	1128	0,0
	7			1043	21,9
	8	982	0,001	970	7,1
	9			608	0,4
a ₂	10			950	0,0
	11			848	0,0
	12			592	0,0
	13			442	0,0
b ₁	14			901	0,0
	15	735	0,035	731	76,5
	16			385	6,0
b ₂	17			3080	4,8
	18			3065	1,2
	19	1451	0,004	1426	15,1
	20	1394	0,001	1384	2,2
	21			1237	0,0
	22	1054	0,003	1077	1,3
	23	849	0,020	826	31,6
	24			415	12,0

7. táblázat. A *m*-benzin számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai

		kísérleti ^a		számított	
	ν	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR,rel}}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
a ₁	1			3115	11,9
	2			3070	15,4
	3			3062	20,4
	4	1789	0,001	1779	1,9
	5	1390	0,003	1379	11,4
	6	1057	0,000	1046	12,5
	7			1044	0,0
	8			810	0,1
	9			347	55,3
a ₂	10	770*		798	44,5
	11			553	91,6
b ₁	12			3111	15,0
	13	885*	0,005	882	4,1
	14			794	0,0
	15	758	0,022	753	33,2
	16			601	0,0
	17			308	13,9
b ₂	18	1486	0,003	1515	15,8
	19			1345	13,4
	20	1262*	0,001	1265	6,4
	21			1129	0,0
	22			1057	0,0
	23			955	0,1
	24			570	2,4

^a A *-gal jelölt hullámszámok hozzárendelése bizonytalan.

Minden mátrix esetében a bevilágítás során szemmel látható ibolya színű foszforeszcencia volt tapasztalható. Ezért felvettem a besugárzások alatt tapasztalható fluoresszcenciát, valamint a közben és utána tapasztalható foszforeszcenciát. fluoresszcencia csak akkor, ha korábban a minta már fotolizálva volt. A mérések során az adott hullámhosszon sötétben rögzítettem a hátteret, bevilágítottam a mintát, majd követtem a foszforeszcencia lecsengését rendre 10, 15, 35 másodpercen át, 1 másodperces átlagolásokkal felvéve a spektrumokat. A foszforeszcencia összehasonlítása érdekében a hátteret levonva, a foszforeszcencia teljes tartományában integráltam a jeleket, mindig a fluoresszcencia megszűnését követő első másodpercben. Az így kapott területeket normáltam a felvétel előtt mért benzol jelterületével, majd a legnagyobb területre skáláztam őket, hogy az 10,00 legyen. Az eredmények a 8. táblázatban láthatóak. Érdemes megfigyelni a skálázott fotolízis területek és a benzol bomlási hatékonyságai közötti korrelációt, amit részletesen a 7. fejezetben tárgyalok.

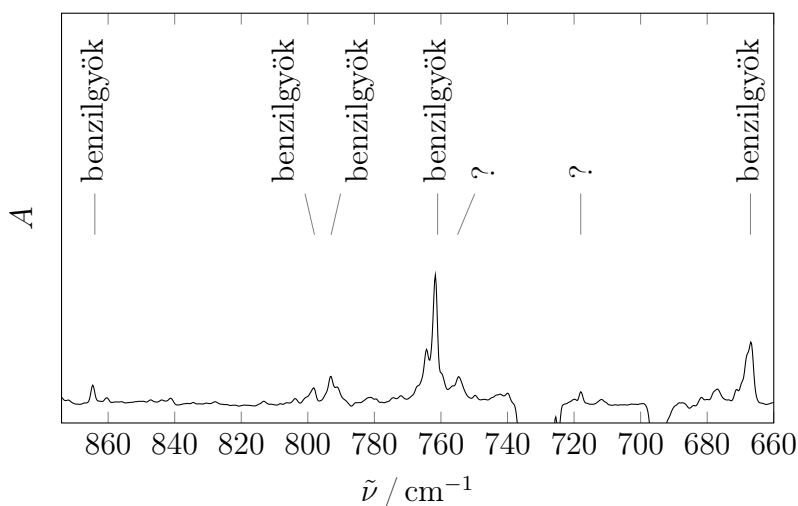
8. táblázat. A benzol foszforeszcenciájának mértéke különböző hullámhosszokon

	besugárzás λ/nm	eredeti	jel terület normált	skálázott	int. tartomány λ/nm	λ/nm
Ar	259,0	53812	776,3	8,91	455	330
	253,0	60413	871,5	10,00	455	330
	247,3	45142	651,2	7,47	455	330
	241,9	27215	392,6	4,50	455	330
N₂	259,3	82045	371,2	4,26	455	330
	253,3	84928	384,3	4,41	455	330
	247,6	76420	345,8	3,97	455	330
	242,3	40293	182,3	2,09	455	330

6.2.2. Toluol

A benzol esetében a két mátrixban mért UV-spektrumok nagyfokú egyezése miatt egyértelmű volt, hogy milyen frekvenciákat kell alkalmazni a fotolízishez. A toluolnál viszont a szerkezet a nitrogénben teljesen elmosódik, ezért önkényesen három hullámhosszt választottam ki, amelyek mind a két mátrixban azonosíthatóak voltak. A toluol fotolízisét argonban 266,4, 262,8 és 259,8 nm-en vizsgáltam, míg nitrogénben 266,6, 262,9 és 259,8 nm-en.

A toluolnál – a benzollal ellentétben – egyetlen főtermék figyelhető meg az összes fotolizáló hullámhossz esetében, mégpedig a benzilgyök. A hullámhosszok asszignációját újfent korábbi mérései [100] eredmény és az általam számított spektrum alapján végeztem (9. táblázat). Az asszignációt nagymértékben nehezíti, hogy a gyök és az eredeti vegyület sok IR elnyelési sávja közel esik. Ezt igazolják a gyökre és a toluolra egy szinten számított rezgési hullámszámok is. Két kis intenzitású, azonosíthatatlan sáv, arra utal, hogy legalább egy mellékterméke is van a fotolízisnek. Az általam feltételezett termék a cikloheptatrién volt, de ennek számított rezgési hullámszámai közül a nagy intenzitásúak nem voltak felfedezhetőek a spektrumban.



16. ábra. A toluol:Ar 1:1000 arányú elegyének különbségi (fotolízis előtti - fotolízis utáni) MIR spektrumának részlete 1 óra 266,4 nm-en történő fotolízis után

9. táblázat. A benzilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai

		kísérleti ^a		számított	
	ν	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR,rel}}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
a ₁	1			3097	13,2
	2			3080	5,6
	3			3065	8,1
	4			3053	4,7
	5			1551	1,1
	6	1446	0,001	1462	9,7
	7	1408	0,001	1434	5,6
	8			1253	1,7
	9			1141	0,0
	10			1007	2,0
	11	989		966	0,0
	12	793*	0,011	808	0,4
	13			519	0,2
a ₂	14	968	0,003	944	1,8
	15	798*	0,006	810	0,0
	16			491	0,0
	17			381	0,0
b ₁	18	1015	0,001	970	0,9
	19	864	0,009	880	5,0
	20	761	0,055	758	54,0
	21			696	2,8
	22	667	0,014	668	47,9
	23			466	14,5
	24			194	1,2
b ₂	25			3145	8,6
	26	3078*	0,003	3084	36,7
	27			3068	0,5
	28			1531	1,0
	29			1451	0,1
	30	1304	0,001	1318	0,4
	31			1289	0,9
	32			1151	0,1
	33	1047	0,006	1086	2,4
	34			951	0,0
	35	614	0,002	611	0,0
	36			349	0,1

^a A *-gal jelölt hullámszámok hozzárendelése bizonytalan.

Mivel a toluol fotolízise esetében egyetlen lényeges termék van, ezért az eredeti prekursor sávok csökkenésével követtem nyomon a bomlást a különböző hullámhosszokon. A toluol fotolízisét két Ar-mátrixban, és egyetlen N₂-mátrixon hajtottam végre. A fotolizáló hullámhosszal mindig a nagyobbtól a kisebb felé haladtam. A kiválasztott sávok területét integráltam a különbségi spektrumokban. A benzolhoz hasonlóan ebben az esetben is visszaosztottam az eredeti jelterülettel, mivel így rögtön a kiindulási mennyiségtől függetlenített anyagmennyiség-arányt kaptam. A különböző hullámhosszokra ezt ismételtam, és újfent a leghatékonyabb bomlásra skáláztam a kapott értékeket, hogy az -1,00 legyen. A végeredmény a 10. táblázatban látható.

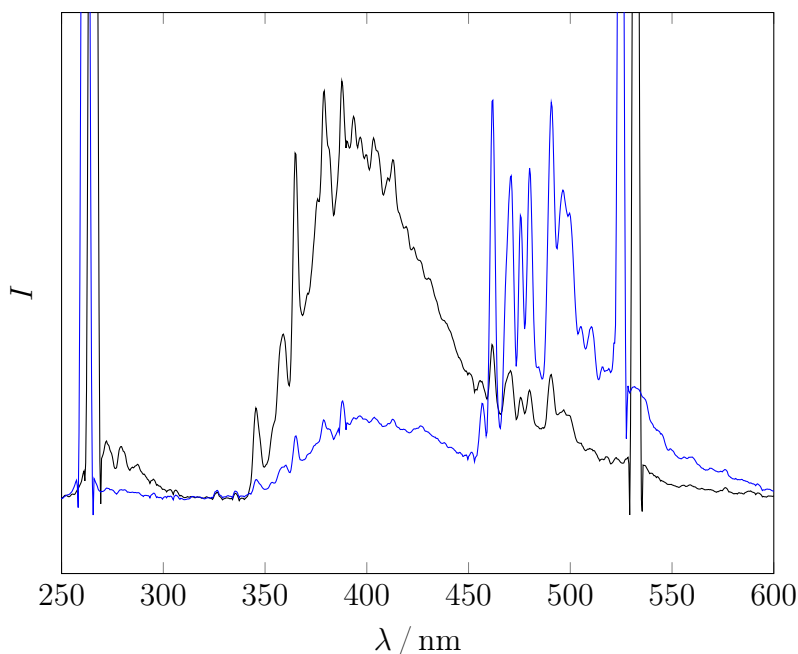
Az eredeti prekursor jelterületének ugyanabban a mátrixban való követése különböző hullámhosszokon fotolizálva nem okoz hibát, amíg a kiindulási mennyiség nem csökken le jelentősen. Ezért mindig úgy választottam meg a leválasztási mennyiségeket és a fotolízis idejét, hogy a felénél soha ne csökkenjen kevesebbre az eredeti sávintenzitás. Természetesen mindig az adott kiindulási spektrum eredeti jelterületével és nem a kísérlet legelején mérttel normáltam a kapott jelterületeket. A fotolízis hatékonyságában a toluol esetében is hullámhosszfüggés tapasztalható. Látható, hogy a fotolízis 263 nm-es fénnel jelentősen kevésbé hatékony, mint a másik két hullámhossz. Valamint, hogy a nitrogén mátrixban jelentősen kisebb hatékonyságú a fotolízis.

10. táblázat. A toluol fotolízisének hatékonysága különböző mátrixokban és különböző hullámhosszokon, az anyagmennyiség csökkenések arányával kifejezve

mátrix	hullámhossz ^a		
	266 nm	263 nm	260 nm
Ar	-1,00	-0,25	-0,87
N₂	-0,25	-0,02	-0,06

^a A táblázat adatai 3 fotolízis kísérlet eredményeiből készültek. Az elsőben a toluol:Ar 1:1000 arányú elegye 266,4, majd 259,8 nm-en 1-1 órát volt besugárzva, a másodikban azonos összetételű elegy 262,8 nm-en 1 órán át volt besugárzva. A harmadikban 1:1000 arányú benzol:nitrogén elegy 266,6, 262,9, majd 259,8 nm-en 1-1 órát volt fotolizálva. Az áttekinthetőség miatt a hullámhosszok kerekítve szerepelnek.

A toluol esetében is számottevő foszforeszcencia és fluoreszcencia figyelhető meg. Pontosabban a fluoreszcencia a fotolízis megkezdése előtt nagyon gyenge, de már egy diszperz fluoreszcencia (DLIF) spektrum rögzítése alatt is felerősödik. Ahogyan ezt fentebb említettem, ugyanez volt megfigyelhető a benzol esetében is. Ez látható a 17. ábrán. Ebből arra lehet következtetni, hogy a foszforeszcencia a gyökökből származik, és nem az eredeti vegyületből.



17. ábra. A toluol:Ar 1:1000 arányú elegyének DLIF (simított) spektruma a fotolízis megkezdése előtt (fekete) és 30 perc 266 nm-en történő fotolízis után (kék)

Látható, hogy fél óra elteltével a 450 nm-től induló jelsorozat felerősödik, utóbbi a fluoreszcencia. Mind a két spektrum bevilágítás alatt készült, ami látszik az detektor érzékelési határán túlsorduló fotolizáló lézervfény, és a még nem frekvenciakétszerezett UV-fény jeleiből. A foszforeszcencia az utóbbi mérésnél azért kisebb, mert a lézer teljesítményét csökkenteni kellett, hogy mérhető legyen a fluoreszcencia. A foszforeszcencia mértékét a benzolnál részletezett módon mértem és analizáltam. Itt is érdemes megfigyelni a foszforeszcenciák skálázott arányát, és a bomlások arányainak viszonyát.

11. táblázat. A toluol foszforeszcenciájának mértéke különböző hullámhosszokon

	besugárzás	eredeti	jelterület		int. tartomány	
	λ/nm		normált	skálázott	λ/nm	λ/nm
Ar	266,4	39073	1031,8	1,00	565	330
	262,8	18758	495,3	0,48	565	330
	259,8	32077	847,1	0,82	565	330
N₂	266,6	42939	477,1	0,46	565	330
	262,9	21713	241,3	0,23	565	330
	259,8	35942	399,4	0,39	565	330

6.2.3. Xilolok

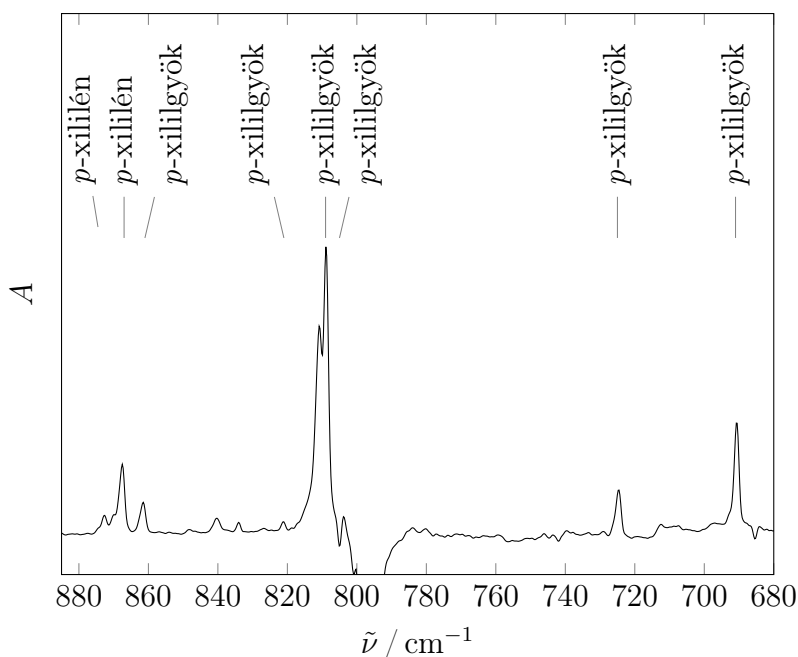
A xilolok fotolízisét a 12. táblázatban található hullámhossz értékeken végeztem, adott mátrixalkotó gáz esetében ugyanabban a leválasztott mátrixban.

12. táblázat. A xilolok fotolízis hullámhosszai

hullámhossz / nm			
	<i>o</i> -xilol	<i>m</i> -xilol	<i>p</i> -xilol
Ar	270,3	267,6	271,6
	266,6	264,0	265,5
	263,3	261,0	262,8
	261,7	259,5	257,6
N₂	270,5	267,8	272,1
	266,4	264,2	266,2
	262,5	259,9	263,6
	256,8	256,8	258,3

A toluolhoz hasonlóan egyetlen főtermék képződése figyelhető meg mind a három xilol esetében, a metil-csoport hidrogénjének disszociációjával létrejövő *orto*-, *meta*-, és *para*-metilbenzilgyök. Avagy az *orto*-, *meta*-, és *para*-xililgyök. Az *orto* és *para* szubsztituált származékok esetében megfigyelhető egy további termék, feltételezetően az *o*-xililén, valamint a *p*-xililén képződése

is. A termékek azonosítása kísérleti adatok hiányában, mivel gyökökre nincs az irodalomban fellelhető IR-spektrum, kizárólag a számított elméleti frekvenciák asszignálásával történt. A xililének esetében csak a legintenzívebb sávok azonosíthatóak, és ezek intenzitási is kicsi, így teljes bizonyossággal nem asszignálhatóak az számított frekvenciák. Mindez érthető, hiszen a gyökök sávjainak intenzitása is kicsi, és a xililének vélhetően ezekből képződnek.



18. ábra. A *p*-xilol:N₂ 1:1000 arányú elegyének különbségi MIR spektrumának részlete 1 óra 272,1 nm-en történő fotolízis után

Az asszignációkat nehezítette, hogy a prekursorok és a termékek sok IR-sávja közel esik. Ez azzal magyarázható, hogy a metil-csoport hidrogénjének leszakadása a legtöbb gyűrűrezgés frekvenciáját nem befolyásolja jelentős mértékben. Bár a delokalizáció kiterjed a hidrogén atomot vesztett metilcsoportra is, és az aromás gyűrű síkjába kerülnek a hidrogének.

A másodlagos termékekhez köthető IR-hullámszámok a következők voltak (zárójelben a feltételezett számított skálázott érték): *o*-xililén esetében 870 (888) cm⁻¹, 774 (781) cm⁻¹, 633 (630) cm⁻¹ és *p*-xililén esetében 872 (882) cm⁻¹, 874 (874) cm⁻¹. A bizonytalan asszignáció nem teszi lehetővé, hogy termékarányokat határozzunk meg. Mindhárom xilol esetében a négy

13. táblázat. A *p*-metilbenzilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai

	ν	kísérleti		számított	
		$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR,rel}}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
A'	1			3079	0,3
	2			3059	24,7
	3	3046	0,010	3053	2,6
	4			2975	21,2
	5			2923	32,3
	6	1567	0,002	1563	19,4
	7			1472	10,7
	8			1453	0,5
	9			1446	10,3
	10	1404	0,002	1409	0,9
	11			1257	1,2
	12	1225	0,001	1200	1,4
	13	1140	0,000	1148	0,6
	14			1025	11,4
	15			984	0,8
	16	927	0,004	937	0,6
	17	821	0,001	820	0,0
	18	809	0,025	805	0,0
	19	725	0,008	729	0,5
	20			714	2,7
	21	691	0,015	684	20,8
	22			481	25,1
	23			453	0,2
	24			288	0,3
	25			126	1,1
A'	26			3144	9,2
	27	3070	0,001	3076	36,6
	28			3058	4,0
	29	3000	0,003	3005	16,3
	30	1497	0,002	1512	0,4
	31			1444	5,6
	32	1362	0,001	1373	0,1
	33	1313	0,001	1303	0,6
	34	1268	0,001	1275	1,1
	35	1135	0,001	1116	4,1
	36			991	0,1
	37			946	0,0
	38	954	0,001	940	0,8
	39	811	0,003	807	50,4
	40			632	0,1
	41			495	0,0
	42			384	0,0
	43			380	0,0
	44			291	0,1
	45			18	0,2

14. táblázat. A *m*-metilbenzilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai

		kísérleti		számított
	ν	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
A'	1		3145	8,8
	2		3088	19,1
	3		3074	17,9
	4		3064	6,7
	5		3062	12,0
	6		3053	5,9
	7		3010	15,5
	8		2935	29,4
	9	1556	1559	11,6
	10		1531	2,5
	11		1464	14,3
	12	1449	1452	0,1
	13	1435	1442	5,8
	14	1386	1398	1,8
	15	1351	1374	1,5
	16		1307	0,1
	17	1291	1288	0,6
	18		1250	2,3
	19	1163	1162	0,2
	20		1148	0,6
	21	1070	1087	2,1
	22	1009	1009	3,7
	23		966	0,5
	24		955	0,0
	25		906	1,1
	26	712	709	6,2
	27		533	0,1
	28		503	0,8
	29		413	4,9
	30		276	0,3
A''	31	2976	2979	17,1
	32	1453	1453	7,9
	33		1033	2,9
	34	953	952	2,4
	35	873	873	8,1
	36		851	1,8
	37	778	771	38,3
	38	721	724	0,0
	39	668	669	39,1
	40		525	0,6
	41		495	0,6
	42		400	0,4
	43		202	0,5
	44		191	2,8
	45		57	0,2

15. táblázat. A *o*-metilbenzilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai

	kísérleti			számított	
	ν	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{IR,rel}}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km mol}^{-1}$
A'	1			3155	7,4
	2			3095	19,0
	3			3081	25,1
	4			3068	5,1
	5			3063	8,2
	6			3062	8,4
	7			3011	15,6
	8			2928	26,3
	9			1558	7,2
	10			1523	0,5
	11			1468	0,2
	12			1448	10,6
	13			1440	7,1
	14			1415	0,0
	15	1379	0,014	1373	2,2
	16			1290	0,1
	17	1271	0,001	1277	1,4
	18	1267	0,000	1254	2,4
	19	1165	0,015	1161	0,2
	20			1143	0,1
	21			1117	1,6
	22	1031	0,007	1029	1,7
	23			975	1,8
	24			950	0,2
	25			844	1,3
	26			715	1,9
	27			576	0,3
	28			493	0,3
	29			410	3,1
	30			318	0,1
A''	31			2969	17,6
	32			1457	16,4
	33	1036	0,006	1033	4,1
	34			955	0,1
	35	920	0,001	920	1,7
	36	814	0,017	836	0,6
	37	763		758	55,4
	38			724	0,0
	39	694	0,015	691	30,2
	40			527	0,5
	41			480	4,9
	42			405	0,2
	43			248	4,0
	44			179	0,6
	45			149	0,0

különböző hullámhosszú fotolízist, ugyanabban az egy-egy mátrixban végeztem, a növekvő fotonenergia irányába haladva. Minden esetben 1 órán át fotolizáltam, majd megmértem az IR-spektrumokat. A xilolok bomlását az adott fotolizáló hullámhosszon a toluollal megegyező módon étékeltem ki, a prekursorok eredeti jelterületének követésével. Erre azért van szükség mert, ha a gyök sávjainak növekedését vizsgálánk, az nem egyezne meg a xilolok bomlásának hatékonyságával, mivel azok tovább alakulnak. Mindig a leghatékonyabb bomlására skáláztam végül fel az arányokat úgy, hogy az -1,00-nak adódjon. A kapott eredmények a 16. táblázatban láthatóak. A hullámhosszfüggés mellett az is látható, hogy az *o*-xilol és a *p*-xilol argonban bomlik hatékonyabban, míg a *m*-xilol a nitrogénben. Az első hullámhossz után itt is minden esetben visszaesést tapasztalunk. A figyelmet a második, harmadik, negyedik hullámhossz egymáshoz viszonyított arányára kell fordítani. A *para*-xilolt leszámítva az legkisebb hullámhosszon hatékonyabb a bomlás, mint a köztes két másikon. Az arányok jelentősége a foszforeszcencia kísérletek után vált világossá.

Ugyanis a xilolok, hasonlóan az eddigiekhez, foszforeszkálnak, és a képződött gyökök pedig intenzíven fluoreszkálnak. Az hogy, a fluoreszcencia a gyökből származik, azt több kísérleti eredmény is alátámasztja [59, 60]. A különböző hullámhosszokon tapasztalt fluoreszcencia hatékonyságát a benzolnál részletezett módon vizsgáltam. Az eredeti benzolmennyiségtől függetlenül a foszforeszcencia jelterületét, mindig a legnagyobb értékre skáláztam. Az eredmények a 17-19. táblázatokban láthatóak.

16. táblázat. A xilolok fotolízisének hatékonysága különböző mátrixokban és különböző hullámhosszokon, az anyagmennyiség csökkenések arányával kifejezve

prekurzor	mátrix	λ	bomlás relatív sebessége
<i>o</i> -xilol	Ar	267,6	-1,00
		264,0	-0,42
		261,0	-0,21
		259,5	-0,52
	N₂	267,8	-0,24
		264,2	-0,26
		259,9	-0,33
		256,8	-0,82
<i>m</i> -xilol	Ar	270,3	-0,84
		266,6	-0,21
		263,3	-0,09
		261,7	-0,14
	N₂	270,5	-1,00
		266,4	-0,27
		262,5	-0,23
		256,8	-0,30
<i>p</i> -xilol	Ar	271,6	-1,00
		265,5	-0,11
		262,8	-0,23
		257,6	-0,07
	N₂	272,1	-0,41
		266,2	-0,10
		263,6	-0,06
		258,3	-0,05

17. táblázat. Az *o*-xilol foszforesszenciájának mértéke különböző hullámhosszokon

	besugárzás		jelterület		int. tartomány	
	λ/nm	eredeti	normált	skálázott	λ/nm	λ/nm
Ar	267,6	98029	13632,1	1,00	635	330
	264,0	55142	7668,2	0,56	635	330
	261,0	19811	2755,0	0,20	635	330
	259,5	50791	7063,1	0,52	635	330
N₂	267,8	100816	8331,9	0,61	635	330
	264,2	87842	7259,7	0,53	635	330
	259,9	86469	7146,2	0,52	635	330
	256,8	71106	5876,5	0,43	635	330

18. táblázat. A *m*-xilol foszforesszenciájának mértéke különböző hullámhosszokon

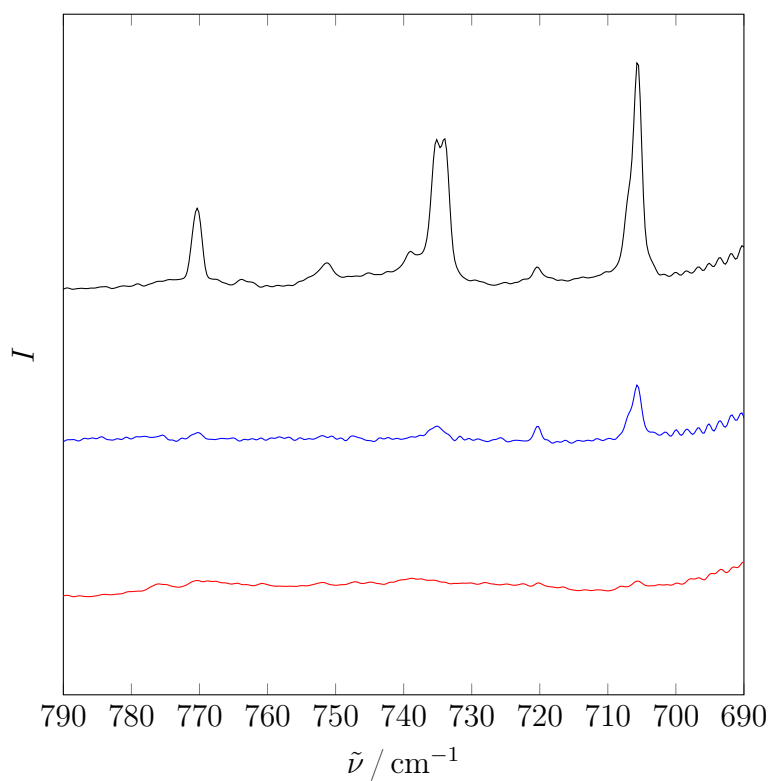
	besugárzás		jelterület		int. tartomány	
	λ/nm	eredeti	normált	skálázott	λ/nm	λ/nm
Ar	270,3	44242,788	1636,9848	0,54	600	330
	266,6	31989,151	1183,5998	0,39	600	330
	263,3	26455,053	978,83794	0,32	600	330
	261,7	31437,59	1163,192	0,38	600	330
N₂	270,5	124192,63	3038,1288	1,00	600	330
	266,4	76271,43	1865,8308	0,61	600	330
	262,5	45427,634	1111,2979	0,37	600	330
	256,8	94847,533	2320,2586	0,76	600	330

19. táblázat. A *p*-xilol foszforesszenciájának mértéke különböző hullámhosszokon

	besugárzás		jelterület		int. tartomány	
	λ/nm	eredeti	normált	skálázott	λ/nm	λ/nm
Ar	271,6	147515	1364	1,00	600	330
	265,5	62183	575	0,42	600	330
	262,8	110330	1020	0,75	600	330
	257,6	56751	525	0,38	600	330
N₂	272,1	77761	672	0,49	455	330
	266,2	55290	478	0,35	455	330
	263,6	50124	433	0,32	455	330
	258,3	40819	353	0,26	455	330

6.3. Fotokémia reaktív mátrixokban

Az Ar-mátrixok jól modellezik a ritka gázfázist, ezért jó lehetőséget biztosítanak a magas légköri környezetben lejátszódó reakciók vizsgálatára. De továbblépést jelent, ha reaktív légköri gáz, az oxigén jelenlétében is megvizsgáljuk a fotolízist. Ennek érdekében a mintaelőkészítés során oxigéngázt kevertem a vizsgálandó vegyület és az Ar mellé, és így oxigéntartalmú mátrixokat fagyasztottam ki. A kísérleti eredmények alapján a fotolízis hatékonysága teljes mértékben visszaesik ezekben a mátrixokban. Gyakorlatilag a fotolízis során termékképződés nem volt megfigyelhető, ahogyan ez a 19. ábrán látható.



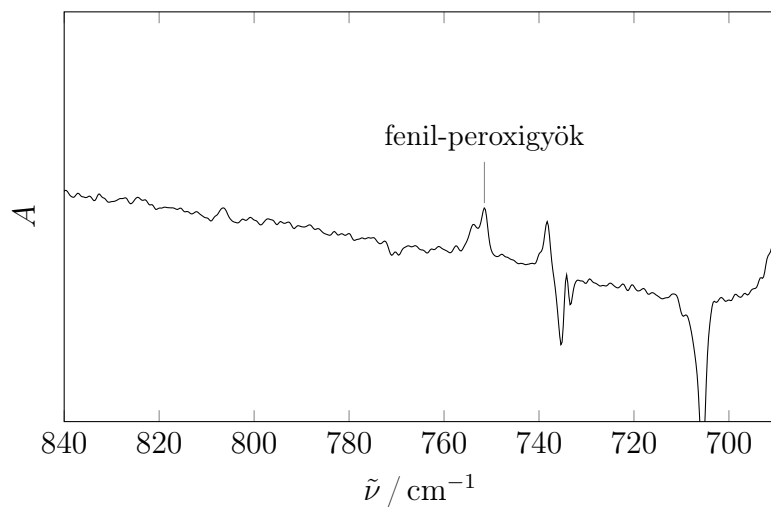
19. ábra. A benzol:Ar:O₂ 1:1000:50 (5% O₂) arányú elegyének emissziós spektruma 247 nm-en bevilágítva (piros), a benzol:Ar:O₂ 1:1000:30 (3% O₂) arányú elegyének emissziós spektruma 247 nm-en bevilágítva (kék), a benzol:Ar 1:1000 arányú elegyének emissziós spektruma 247 nm-en bevilágítva (fekete)

Megoldásképpen megpróbáltam az oxigén mátrixba keverése helyett, a kész mátrix felületére leválasztani oxigént, majd így fotolizálni. Azért nem lehetett a fotolízist követően kifagyasztani az oxigént, mert előfordulhat, hogy vízfilm fagy ki a felületére, és ez később gátolná, hogy a fotolízis után a mátrix 35 K-re megmelegítésével az oxigén bediffundáljon és elreagáljon a képződött termékekkel.

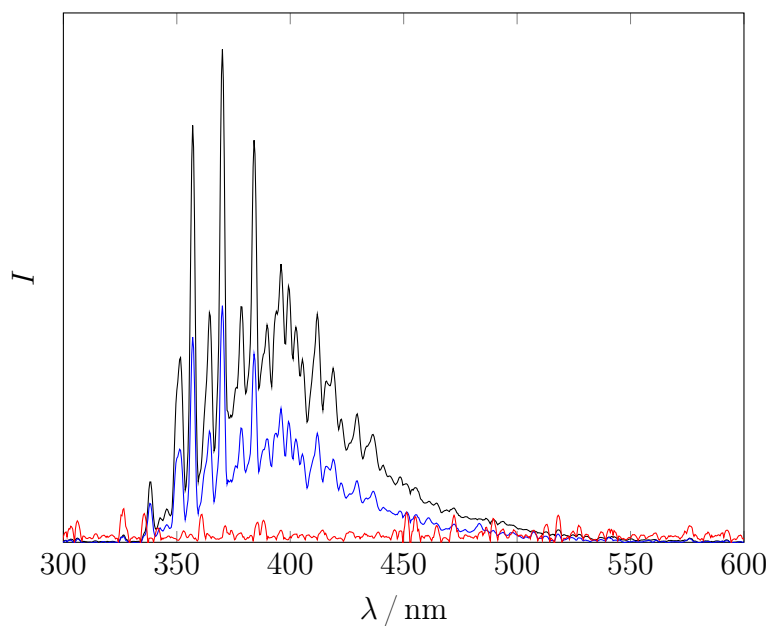
Az oxigénnel való reagáltatás eredménye a vártaknak megfelelően a fenil-peroxigyök képződéséhez vezetett (20. ábra), amelyet a két legintenzívebb, korábbi kísérletekből ismert [101] sávja alapján lehetett azonosítani. Azonban mennyisége nagyon kevés volt. Ennek oka, hogy egyrészt viszonylag kevés prekuzort állítottam elő, mert akkor még – a hatékonyságok ismeretének hiányában – 247 nm-es besugárzást végeztem. Másrészt a diffúzió hatékonysága is korlátolt 35 K-en, és csak néhány száz atom mélységbe tud bejutni az oxigén. A további melegítés viszont a mátrix stabilitását veszélyezteti. A fenilgyök és oxigén reakciója kinetikai tanulmányok alapján [102] gyakorlatilag reakciógát nélkül játszódik le (elméleti számítások ezt a benzilgyök estében is igazolták [103]). A fenil-peroxigyök előállítása mátrixizolációs környezetben nagy jelentőségű, mert eddig összesen egy kutatócsoport járt sikerrel 2003-ban [101], de ők nem magából a benzolból indultak ki, hanem jód-benzolból. Így az egyéb melléktermék (jód) képződésének elkerülésével, a kísérletek némileg közelebb állnak a valóságos légkörkémi folyamatokhoz.

Tettem próbálkozásokat egy réteges mátrixszerkezet kialakítására – felváltva mintá: Ar, oxigén rétegek –, de mivel a törésmutatójuk jelentősen különbözik a szórás olyan mértékben megnövekedett, hogy kiértékelhetetlené tette a spektrumokat. Végeredményben a diffúziós kontroll és az oxigén gyökképződést kioltó tulajdonsága alapján, ha a peroxigyök mátrixizolációs vibrációs jellemzése a cél, eredményesebb Sander csoportjának módszere.

A foszforeszcencia jelentőségére hívta fel a figyelmet, hogy az magasabb oxigéntartalmú mátrixokban, amelyekben gyakorlatilag semmilyen átalakulás nem volt megfigyelhető, szabad szemmel sem volt foszforeszcencia tapasztalható. Ezért megmértem a különböző oxigén adalékolás mellett a mátrixok diszperz foszforeszcens spektrumát. És valóban látható, hogy a foszforeszcens hozam csökken az oxigén mennyiségének növelésével (21. ábra).



20. ábra. A benzol:Ar 1:1000 arányú elegyének oxigén filmmel bevont mátrixában rögzített különbségi spektruma 1 óra 247 nm-en történő fotolízis után, majd 30 K-re melegítve

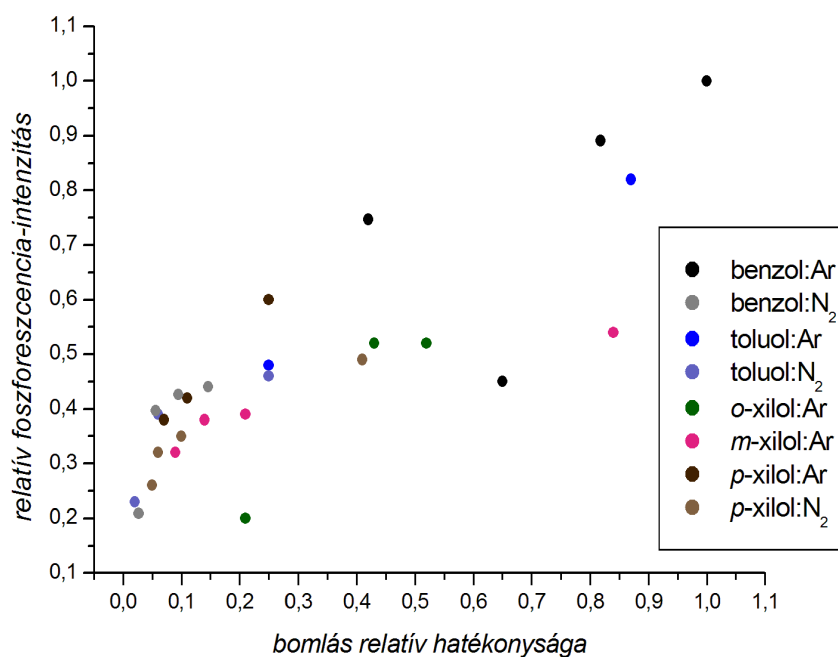


21. ábra. A benzol:Ar:O₂ 1:1000:50 (5% O₂) arányú elegyének különbségi spektruma 1 óra 247 nm-en történő fotolízis után (piros), A benzol:Ar:O₂ 1:1000:30 (3% O₂) arányú elegyének különbségi spektruma 1 óra 247 nm-en történő fotolízis után (kék), A benzol:Ar 1:1000 arányú elegyének oxigén filmmel bevont mátrixában rögzített különbségi spektruma 1 óra 247 nm-en történő fotolízis után (fekete)

7. Diszkusszió

A kísérleti eredmények a bizonytalanságok ellenére is egy koherens képet vázolnak fel a benzol és metilszármazékainak fotokémiájáról.

A leghasznosabb információt a foszforeszcencia hatékonyságának a fotolízis hatékonyságával való összevetése szolgáltatja. Megfigyelhető, hogy minden prekursor esetében mátrixtól függetlenül, mindig a legnagyobb foszforeszcens hozamot mutató hullámhosszon a legnagyobb mértékű a bomlás. Az *o*-xilol Ar-mátrixban mért eredményein példaértékűen látszik (22. ábra), hogy a foszforeszcencia korrelál a bomlással. Továbbá, a különböző anyagi



22. ábra. A foszforeszcencia és a bomlás relatív hatékonyságának kapcsolata

minőségű mátrixokat összevetve szintén az figyelhető meg, hogy kivétel nélkül abban a mátrixban nagyobb a gyökképződés, amelyben a foszforeszcencia is nagyobb. Ez arra enged következtetni, hogy a gyökök képződése egy eleve diszociatív triplet állapotból történik, mind a benzol, mind metilszubsztituált származékai esetében.

Ezt támasztja alá az a tény is, hogy a *meta*-xilolt leszámítva minden esetben az Ar-mátrixban nagyobb a bomlás hatékonysága, mivel a nehézatom-hatáson keresztül az argonban a triplet állapotok könnyebben elérhetővé válnak [104]. Szintén fontos megfigyelni, hogy a közismerten triplet kvencser oxigénmolekula hozzákeverése a mátrixhoz a foszforeszcencia és a bomlás hatásfokának csökkenését eredményezte. Mindezen feltevések összhangban vannak Enomoto és munkatársai által publikált eredményekkel [105], akik folyadékfázisban gyöngé röntgen sugárzással végeztek radiolízist benzolon, valamint Badiak és munkatársainak tapasztalataival, akik hasonló módszerrel metilszubsztituált benzolokat vizsgáltak [106]. Mindkét kutatásban arról számoltak be, hogy a triplet állapot a gyökképződés egy közös prekursora lehet. (A benzol $^3B_{2u}$ állapotának energiája körülbelül 9000 cm^{-1} -rel, míg a $^3B_{1u}$ állapoté 1200 cm^{-1} -rel van alacsonyabban mint az S_0 sávkezdet [107, 108].)

Az alternatív magyarázat, a forró (rezgésileg magasan gerjesztett) alapállapotból való gyökképződés ellen több érv is szól. Egyrészt az irodalmi bevezetőben tárgyalt izomerizációs csatornák segítenek a benzolnak az energiát átvenni. Másrészt, ha a molekula az alapelektronállapot egy magasan gerjesztett rezgési szintjére ("forró állapotba") kerül, akkor az a mátrix rácsrezgéseivel kölcsönhatva hatékonyan és gyorsan rezgési alapállapotba kerül. Ez az IC folyamatot követő sugárzásmentes relaxáció mátrixban gátolná a disszociációt, még akkor is, ha ez gázfázisban hatékonyan következne be az S_1 vagy az S_0 állapotban.

A benzol esetében a keletkezett termékek eltérnek Johnstone és Sodeau által azonosítottaktól [39]. Ők nem figyeltek meg fenilgyököt, de Dewar-benzolt igen. Ennek lehetséges magyarázata, hogy kísérleteimhez más típusú fényforrást alkalmaztam. Ugyanis lézerfény intenzitása jóval nagyobb a szerzők kísérleteiben szereplő higanygőzlámpáénál. A nagy energiájú vegyértékizomer, a Dewar-benzol – amennyiben valóban képződik – visszaalakulhat egy második foton elnyelésével, így ez okozhatja az eredményeimtől való eltérést. A fenilgyök képződése pedig a mechanizmusa lévén még érzékenyebb a fényintenzitásra. Ugyanis a kialakult triplet állapotok élettartama elég hosszú, hogy egy további fotont nyeljenek el, és gerjesztődjenek egy eleve disszociatív álla-

potba. Egy ilyen kétfotonos folyamat hatékonysága – szemben az egyfotonos izomerizációs utak hatékonyságával – négyzetesen függ a fotonfluxustól. Ezért a kis fényintenzitás esetében az izomerizáció, míg nagy intenzitásnál a gyökképződés megy végbe hatékonyabban.

A termékek arányának összevetése alapján látható, hogy a fotolízis során a fenilgyök képződése a leghatékonyabb mindkét mátrixban, és mind a két – termékképződés szempontjából összevethető – hullámhosszon (259 és 253 nm). Ez a hozambeli különbség az argon esetében nagyobb, mint nitrogénben, ami a fentebb elmondottaknak megfelelően párosul a foszforeszcencia kisebb mértékével. Az izomerizációs termékek közül a két legfontosabbat, a fulvén és a benzvalén összehasonlítva megállapítható, hogy az előbbi képződése nagyobb mértékű a nagyobb hullámhosszon. Míg az energia növekedésével az arány megfordul, mert a benzvalén hozama a hullámhossz csökkenésével nő. Az irodalmi összefoglalóban részletezett eredményeknek ez megfelel, miszerint a benzvalén képződése a „channel 3”-hoz közeledve (a fotonenergia növelésével) egyre hatékonyabb. Bár egzaktul ezt még nem bizonyították, de mint korábban említettem a benzvalén a feltételezett köztitermék a benzol fulvéné izomerizációja során. Azt azonban igazolták, hogy a fulvén benzollá való izomerizációja rezgésileg magasan gerjesztett elektronállapotokon keresztül megy végbe, ami jól összeesik azzal, hogy a hullámhossz csökkenésével a fulvén továbbalakulása figyelhető meg.

Az *o*-benzin, és a *m*-benzin jelenléte arra utal, hogy a fenilgyök egy további hidrogénatom leszakadásával továbbreagál. Ezek a reaktív termékek csak mátrixizolációs környezetben halmozhatók fel, és mutathatók ki egyszerűen, ezért nem jelentették korábban ezeket. A *m*-benzin képződésének aránya nagyobb, de láthatóan mind a két termék továbbalakul kisebb hullámhosszokon fotolizálva. A fenilgyököt leszámítva, a többi termék esetében az Ar- és N₂-mátrixban 259 nm-en végzett fotolízis nem mutat különbséget a termékek hozamának arányában.

Az irodalmi bevezetőben is említett *para*-hidrogén mátrixban végzett fotolízis kísérletekkel összevetve a saját eredményeket megállítható, hogy különbség mutatkozik a termékekben [41]. A közös termékek a benzvalén, a fulvén és a *o*-benzin, míg *para*-hidrogénben Dewar-benzolt, 1,3-hexadién-5-

int és ciklohexadienilgyököt is azonosítottak. A különbségek okai lehetnek, a nagyobb energiájú fotolizáló fény (193 nm), amely képes a C-C kötések is bontani. Továbbá, hogy a hidrogénmátrix elősegíti azon termékek képződését, amelyhez hidrogénatom migrációra van szükség.

A toluol és a xilolok esetében egyetlen fő termék, a megfelelő gyök képződése állapítható meg a kísérleti eredményekből. A prekursorok bomlása a fent részletezettek értelmében jó egyezést mutat a foszforeszcencia arányának változásával. A további melléktermékek, feltételezhetően másodlagos termékek, amelyek a már kialakult gyökökből képződnek. Hasonlóan a fenilgyöknél tapasztaltakkal, egy további hidrogén disszociációját követően xililének keletkeznek. Egyedül a toluol kérdése marad lezáratlan, egy azonosítatlan másodlagos termékkel.

Az UV-spektrumok összehasonlítása esetében megállapítható, hogy a toluol és a xilolok nitrogénben sokkalta diffúzabb a spektrumvonalakat adnak, mint argonban. Továbbá az is elmondható, hogy az *orto*-xilol és az *meta*-xilol rezgési finomszerkezete még Ar-mátrix esetében is eltűnik a hullámhossz csökkenésével. Ennek lehetséges magyarázata, hogy a metilrotor sűrű energiaszintjei miatt az alapállapotba történő IC hatékonyabb, ami rövidíti az S_1 vibronikus szintjeinek élettartamát, és így a sávok kiszélesedéséhez vezet. Ezzel összhangban van, hogy a nitrogénben a foszforeszcencia aránya általában kisebb, mivel az IC és az ISC aránya megváltozhat az IC javára.

A termékek továbbalakulása rámutatott arra, hogy a termékek nyomon követésére alkalmasabbak volnának a külön mátrixban elvégzett kísérletek. Ezt azért kerültem el, mert nagyon időigényes. Továbbá, az eltérő optikai minőségű mátrixok miatt, a prekursorok hullámhossztól függő bomlási sebességének vizsgálata nagyobb bizonytalansággal lenne terhelt.

8. Összefoglalás, kitekintés

Kutatásomban a benzol és egyszerű metilszármazékainak első gerjesztett elektronállapot tartományához köthető fotokémiáját vizsgáltam mátrixizolációs környezetben. A mérések kiterjedtek inert argon és nitrogén, valamint reaktív oxigéntartalmú mátrixokra is. A fotolizáló hullámhosszok meghatározása érdekében felvettem a kérdéses vegyületek UV-spektrumát különböző mátrixokban. A korábbi kísérleti eredményeknek megfelelően ezeken a hullámhosszokon végzett fotolízis izomerizációt és bomlást eredményezett. A termékek azonosítását részben a korábbi kísérleti IR-spektrumokkal való összehasonlítás alapján végeztem. Ezen túlmenően a harmonikus közelítés keretén belül B3LYP/cc-pVTZ szinten kiszámítottam a feltételezett termékek IR-spektrumát. Ez utóbbi elsősorban az új, korábban még IR-spektroszkópiai mérésekkel nem karakterizált termékek (pl. xililgyökök) azonosítását segítette. Egyes esetekben (pl. *o*-benzin) a számítások és a különböző spektrumokban észlelt relatív intenzitások alapján új asszignációt javasoltam.

A benzol fotolízise során az azonosítható termékek a fenilgyök, az *o*-benzin, a *m*-benzin, a fulvén és a benzvalén voltak. Különböző hullámhosszokon megállapítottam a fotokémiai termékek arányát, ami alapján elmondható, hogy a termékképződésben hullámhosszfüggés jelentkezik. A benzvalén képződésének aránya a fotonenergiával együtt nő. Ezzel ellentétben a fenilgyök képződése 259 nm-en a leghatékonyabb. 259 és 253 nm-en ez a legnagyobb mennyiségben keletkező termék. A toluol és a xilolok esetében csak disszociációs termékek képződése volt megfigyelhető, rendre benzil-, *orto*-, *meta*-, és *para*-metilbenzilgyök. Az *orto* és *para* szubsztituált esetben egy további hidrogén leszakadásával xililén gyökök keletkeznek, ezek legintenzívebb sávjai megfigyelhetőek. A két mátrixalkotó gázt összehasonlítva elmondható, hogy a nitrogénben minden esetben kisebb a termékhozam az argonhoz viszonyítva.

A fotolízis, azon belül a gyökképződés hatékonyságának adott mátrixban és hullámhosszon történő összevetése a foszforeszcencia intenzitásával arra mutatott rá, hogy a két mennyiség korrelál. A kísérleti eredményeim egyértelműen igazolják azt a korábbi feltételezést, hogy a gyökök képződése egy

disszociatív triplet állapoton keresztül valósul meg.

Ezt támasztja alá az is, hogy a kioltó (kvencselő) oxigént tartalmazó reaktív mátrixokban nem hatékony az elsődleges termékképződés, és így az aromás peroxigyökök előállítása sem. Megmutattam, hogy külön nagyobb hatékonysággal lehet a fotolízist végrehajtani, ha az oxigént egy külön réteg formájában választjuk le a mintát tartalmazó mátrixra. Így, a fotolízist követő hőkezelésével sikerült kis mennyiségben előállítani az igen reaktív fenilperoxigyököt.

A kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy az egyes fotolízistermékek a besugárzás hatására tovább alakulnak. Noha prekursorok bomlási sebességének hullámhosszfüggésének vizsgálatához megbízhatóbb eredményt adott az, ha ugyanabban a mátrixban végeztük a különböző hullámhosszokon a fotolízist, a bomlástermékek esetében szerencsésebb máshogy eljárni. Célja-
im között szerepel, hogy mindegyik különböző hullámhosszon történő fotolízist külön mátrixokban végezzem el. Valamint, hogy a fotolízisek közben, rövid időközönként történő mérésekkel nyomon kövessem időben a termékek koncentrációváltozását. Ezeknek az eredményeknek az elemzésével, pedig fel lehetne deríteni, hogy melyek a köztitermékek és melyek a végtermékek. Várhatóan bizonyítani lehetne a fulvén és a benzvalén képződésének mechanizmusát. A mechanizmus további részleteit tisztázná a gyökképződés fényintenzitás függvényében történő vizsgálata, mivel a négyzetes összefüggés igazolná a kétfotonos folyamatokat. Érdekes lehetőséget kínál a fotolízis hatékonyságának nehezebb nemesgázatom-mátrixokban történő vizsgálata, amely a nehézátom-hatáson keresztül további bizonyítékként szolgálhat a triplet állapotok gyökképződében betöltött szerepére.

9. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, dr. Tarczay Györgynek a rengeteg potenciált felmutató kutatási témáért, és hogy lehetőséget biztosított, hogy rengeteg új kísérleti módszert ismerhessek meg, sőt saját elképzelésem szerint alkalmazzak. Hálával tartozom neki, a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségért és a konzultációkért. Továbbá szeretném megköszönni Bazsó Gábornak, akitől a mérések technikai és elméleti vonatkozásairól tudhattam meg sok újat. Köszönet illeti bátyámat, Koncz Ádámot, mert lehetőséget biztosított, hogy a kezelésében lévő szervereken számolhassak elméleti spektrumokat.

És végül köszönöm családomnak és barátaimnak a támogatást és bátorítást.

10. Hivatkozások

- [1] E. Ramírez-Lara, S. Fernández-Delgadillo, J. G. Cerón-bretón, R. Cerón-Bretón, E. Guevara-Carrió, A. Alderete-Chávez, C. G. Carballo-Pat, F. Anguebes-Franseschi, I. Peva-Pamplona, J. A. Ortíz-Álvarez, U. López-Chuken, Levels of Aromatic Hydrocarbons in the atmosphere of one urban site located at the northeast of Mexico during winter 2013, ICESEEI '14 Conference - Salerno, Olaszország, **6/2014**.
- [2] D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1603–1610.
- [3] J. M. Blair, D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 273–300.
- [4] G. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed. (English)* **1980**, *19*, 243–275.
- [5] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1309–1326.
- [6] J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills, *Phil. Trans. R. Soc. A* **1966**, *259*, 499–532.
- [7] A. Turkevich, M. Fred, *Rev. Mod. Phys.* **1942**, *14*, 246–247.
- [8] B. Katz, M. Brith, B. Sharf, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 88–102.
- [9] J. Callomon, J. Parkin, R. Lopez-Delgado, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *13*, 125–131.
- [10] B. K. Selinger, W. R. Ware, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3160–3168.
- [11] K. G. Spears, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5561–5581.
- [12] Y. Takagi, M. Sumitani, N. Nakashima, D. V. O'Connor, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 6337–6338.
- [13] T. A. Stephenson, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1073–1082.
- [14] T. A. Stephenson, P. L. Radloff, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1060–1072.
- [15] C. E. Otis, J. L. Knee, P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 2091–2092.
- [16] L. Wunsch, H. J. Neusser, E. V. Schlag, *Z. Naturforsch. Teil A* **1981**, *36*, 1340–1343.

- [17] E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4847–4850.
- [18] E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, S. H. Lin, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 198–202.
- [19] U. Schubert, E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 6182–6189.
- [20] E. Riedle, T. Weber, U. Schubert, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 967–978.
- [21] M. Sumitani, D. O’Connor, Y. Takagi, N. Nakashima, K. Kamogawa, Y. Udagawa, K. Yoshihara, *Chem. Phys.* **1985**, *93*, 359–371.
- [22] A. Doi, S. Kasahara, H. Katô, M. Baba, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6439–6151.
- [23] D. Y. Baek, J. Chen, J. Wang, A. Doi, S. Kasahara, M. Baba, H. Katô; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 75–84.
- [24] K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1031–1032.
- [25] H. R. Ward, J. S. Wishnok, P. D. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 162–163.
- [26] H. R. Ward, J. S. Wishnok, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1085–1086.
- [27] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1030–1031.
- [28] K. E. Wilzbach, A. L. Harkness, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1116–1118.
- [29] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3291–3292.
- [30] L. Kaplan, S. P. Walch, K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5646–5647.
- [31] N. Nakashima, M. Sumitani, I. Ohmine, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2226–2230.
- [32] N. Nakashima, H. Inoue, M. Sumitani, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5976–5980.

- [33] N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 6040–6050.
- [34] N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2727–2735.
- [35] A. Yokoyama, X. Zhao, E. J. Hintsä, R. E. Continetti, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4222–4233.
- [36] G. Feraud, T. Pino, C. Falvo, P. Parneix, T. Combriat, P. Brechignac, English, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1083–1090.
- [37] P. J. Harman, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, D. W. T. Griffith, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2731–2733.
- [38] J. E. Kent, P. J. Harman, M. F. O'Dwyer, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2726–2730.
- [39] D. E. Johnstone, J. R. Sodeau, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 165–169.
- [40] J. L. Laboy, B. S. Ault, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *74*, 99–108.
- [41] J. Miyazaki, S. Y. Toh, P. Djuricanin, T. Momose, UV Photochemistry of Benzene in Solid Para-hydrogen, CPLT-2013 "Chemistry and Physics at Low Temperatures" conference - Jyväskylä, Finnország, **08/2013**.
- [42] A. L. Sobolewski, C. Woywod, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5627–5641.
- [43] I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 673–682.
- [44] B. Lasorne, F. Sicilia, M. J. Bearpark, M. A. Robb, G. A. Worth, L. Blancafort, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124307.
- [45] B. Lasorne, M. J. Bearpark, M. A. Robb, G. A. Worth, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13017–13027.
- [46] D. Parker, R. Minns, T. Penfold, G. Worth, H. Fielding, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 43–47.
- [47] S.-H. Lee, K.-C. Tang, I.-C. Chen, M. Schmitt, J. P. Shaffer, T. Schultz, J. G. Underwood, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8979–8991.

- [48] R. S. Minns, D. S. N. Parker, T. J. Penfold, G. A. Worth, H. H. Fielding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15607–15615.
- [49] T. J. Penfold, R. Spesyvtsev, O. M. Kirkby, R. S. Minns, D. S. N. Parker, H. H. Fielding, G. A. Worth, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 204310.
- [50] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, D. A. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed. (English)* **1971**, *10*, 745–746.
- [51] W. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*, Taylor & Francis, London, **2012**.
- [52] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown, S. S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 675–676.
- [53] K. E. Wilzbach, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2307–2308.
- [54] H. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2367–2372.
- [55] H. R. Ward, C. I. Barta, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5347–5352.
- [56] R. B. Cundall, A. J. R. Voss, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 902–903.
- [57] D. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1686–1690.
- [58] W. A. Noyes, D. A. Harter, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 674–680.
- [59] M. Fujiwara, Y. Tanimoto, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5695–5700.
- [60] M. Fujiwara, Y. Mouri, K. Ariki, Y. Tanimoto, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 36–39.
- [61] H. Hippler, J. Troe, H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 6709–6717.
- [62] H. Hippler, J. Troe, H. Wendelken, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *84*, 257–259.
- [63] H. Hippler, V. Schubert, J. Troe, H. Wendelken, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *84*, 253–256.
- [64] C.-K. Lin, C.-L. Huang, J.-C. Jiang, A. H. H. Chang, Y. T. Lee, S. H. Lin, C.-K. Ni, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4068–4075.

- [65] C.-L. Huang, J.-C. Jiang, Y. T. Lee, C.-K. Ni, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4019–4024.
- [66] G. Porter, F. J. Wright, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1469–1474.
- [67] G. Porter, E. Strachan, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1595–1604.
- [68] R. R. Hentz, M. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 532–536.
- [69] Y. Yamamoto, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3325–3332.
- [70] N. Ikeda, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5285–5286.
- [71] J. Park, R. Bersohn, I. Oref, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5700–5708.
- [72] R. Fröchtenicht, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4850–4859.
- [73] N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7763–7771.
- [74] W. Radloff, T. Freudenberg, H.-H. Ritze, V. Stert, F. Noack, I. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 301–306.
- [75] U. Brand, H. Hippler, L. Lindemann, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6305–6316.
- [76] K. Luther, J. Troe, K. M. Weitzel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6316–6320.
- [77] P. M. Johnson, S. A. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *1*, 709–711.
- [78] T. Okamura, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2728–2731.
- [79] P. M. Johnson, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 851–865.
- [80] D. Friedrich, A. Albrecht, *Chem. Phys.* **1974**, *6*, 366–372.
- [81] P. M. Johnson, A. C. Albrecht, *The chemistry of Ionization and Excitation*, (Eds.: G. R. A. Johnson, S. G.), Taylor & Francis, London, **1967**.
- [82] B. B., W. A. Gibbons, F. T. Lang, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 1739–1743.

- [83] V. G. Vinogradova, B. N. Shelimov, N. V. Fok, V. V. Voevodiskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1964**, *154*, 168–173.
- [84] M. Koyanagi, K. Uejoh, *J. Lumin.* **1997**, *72–74*, 511–512.
- [85] G. Bazsó, G. Magyarfalvi, Gy. Tarczay, *Magy. Kém. Foly.* **2006**, *112*, 137–146.
- [86] G. Bazsó, S. Góbi, G. Magyarfalvi, G. Zügner, A. Demeter, T. Turányi, S. Dóbbé, Gy. Tarczay, *Magy. Kém. Foly.* **2012**, *118*, 65–71.
- [87] I. R. Dunkin, *Matrix-isolation techniques*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [88] G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *JACS* **1941**, *63*, 3005–3018.
- [89] G. N. Lewis, D. Lipkin, *JACS* **1942**, *64*, 2801–2808.
- [90] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943–1943.
- [91] B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, Elsevier, New York, **1971**.
- [92] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian-09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

- [93] C. Fábri, T. Szidarovszky, G. Magyarfalvi, G. Tarczay, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4640–4649.
- [94] J. G. Radziszewski, J. Waluk, P. Kaszynski, J. Spanget-Larsen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6730–6737.
- [95] W. Sander, M. Exner, M. Winkler, A. Balster, A. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13072–13079.
- [96] C. J. M. Wheelless, X. Zhou, R. Liu, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12488–12492.
- [97] J. O. Jensen, *Comp. Theor. Chem.* **2004**, *680*, 227–236.
- [98] J. O. Jensen, *Comp. Theor. Chem.* **2003**, *634*, 41–52.
- [99] A. V. Friderichsen, J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, D. C. Dayton, D. E. David, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1977–1988.
- [100] E. Baskir, A. K. Maltsev, V. A. Korolev, V. N. Khabashesku, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim* **1993**, *42*, 1438–1440.
- [101] A. Mardyukov, W. Sander, *Chem. Eur. J. A* **2009**, *15*, 1462–1467.
- [102] G. da Silva, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3566–3575.
- [103] Y. Murakami, T. Oguchi, K. Hashimoto, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13200–13208.
- [104] M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 934–935.
- [105] K. Enomoto, J. A. LaVerne, S. M. Pimblott, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4124–4130.
- [106] A. Baidak, M. Badali, J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7418–7427.
- [107] J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 4065–4070.
- [108] A. B. Burrill, J. T. Zhou, P. M. Johnson, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4601–4606.

- [109] H. Telle, A. Ureña, R. Donovan, *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications*, Wiley, West Sussex, England, 2nd, **2007**.
- [110] K. Semwal, S. C. Bhatt, *IJP* **2013**, *1*, 15–21.
- [111] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Waltham, 3rd, **2008**.
- [112] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 1918–1939.
- [113] J. Ferraro, English, *Spectroscopy* **1999**, *14*.
- [114] P. Fellgett, *J. Phys. Radium* **1958**, *19*, 187–191.
- [115] N. Jaggi, D. Vij ; *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, (Ed.: D. R. Vij), Springer, **2006**, pp. 411–450.
- [116] P. Griffiths, J. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, **2007**.
- [117] V. Degiorgio, *Am. J. Phys* **1980**, *48*, 81–81.
- [118] Sztraka. L. ; *A kémia újabb eredményei 36*, Akadémia Kiadó, Budapest, **1977**.

Függelék

A. A kísérleti módszerek elmélete

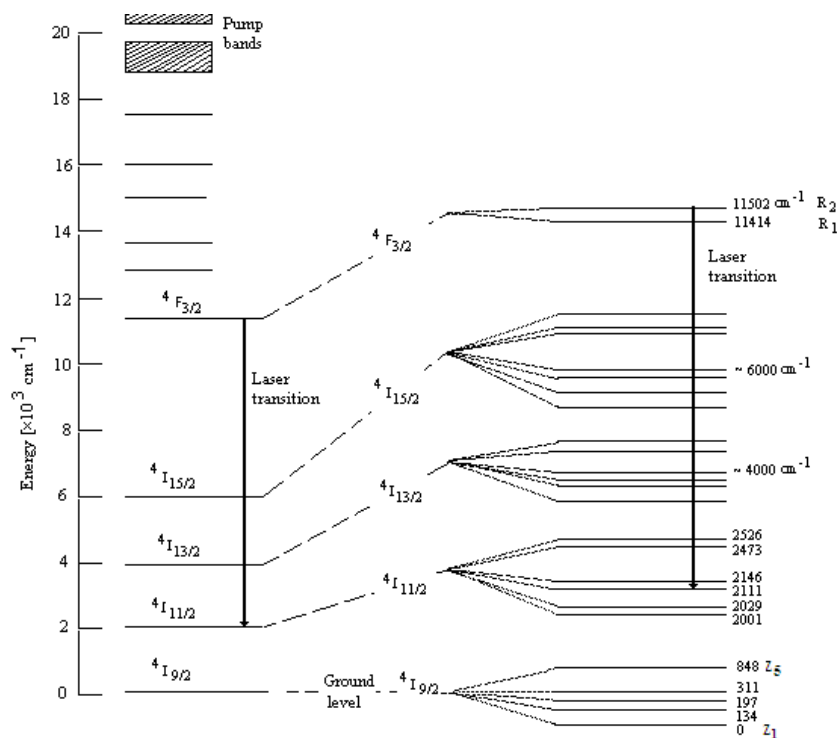
A.1. Lézerfotolízis

A.1.1. Lézerjelenség és a lézerek működési elve [109]

Az anyagi rendszerek fénnyel való kölcsönhatása során három féle folyamat játszódhat le (egy-foton kölcsönhatások esetén). Abszorpció, spontán emisszió és stimulált (kényszerített) emisszió. Hogy melyik valósul meg, az a rendszer és a fény energiájától függ. A spontán emisszió esetében a gerjesztett állapotban lévő anyagi rendszer szabadul meg a „felesleges” energiájától és adja át az elektromágneses mezőnek rezgések formájában, azaz kibocsájt egy meghatározott hullámhosszú fotont. Ez spontán következik be a gerjesztett állapot véges élettartama miatt. (Ennek okai messze mutatnak, és a kvantumelektrodinamikában keresendők, és kvantumosan kell hozzá az elektromágneses mezőt is kezelünk.) A másik két jelenség egy vonatkozó energiaátmenettel rezonáns beeső foton jelenlétében valósulhat meg. Stimulált emisszióról beszélünk, ha az anyagi rendszerünk egy gerjesztett állapotából a foton hatására relaxál egy a beesővel megegyező energiájú és azzal fázisban lévő foton kibocsájtásával. Abszorpció során pedig elnyeli a sugárzást a rendszer és megnő az energiája.

A lézerjelenség alapfeltétele a stimulált emisszió túlsúlyba kerülése az abszorpcióval szemben, hiszen ekkor valósulhat meg, hogy több fotont sugározzon ki az anyagi közeg, mint amennyit elnyel. Azaz, el kell érni, hogy a termodinamikai egyensúllyal ellentétben a magasabb energianívók rendelkezzenek nagyobb populációval, mert ekkor nagyobb a stimulált emisszió valószínűsége. Ezt a Boltzmann-eloszlással ellentétes állapotot nevezzük populáció inverzióknak. Az anyagi közeget, amiben létre akarjuk hozni, pedig aktív közegnek.

A populáció inverzió megvalósításához energiát kell közölnünk az aktív közeggel, szakkifejezéssel élve pumpálnunk kell azt (a kifejezés igen képszerű, hiszen nem jelent mást, mint hogy az alacsonyabb energianívókról a ré-



23. ábra. A Nd:YAG kristály term diagramja
(az ábra forrása a [110] hivatkozás)

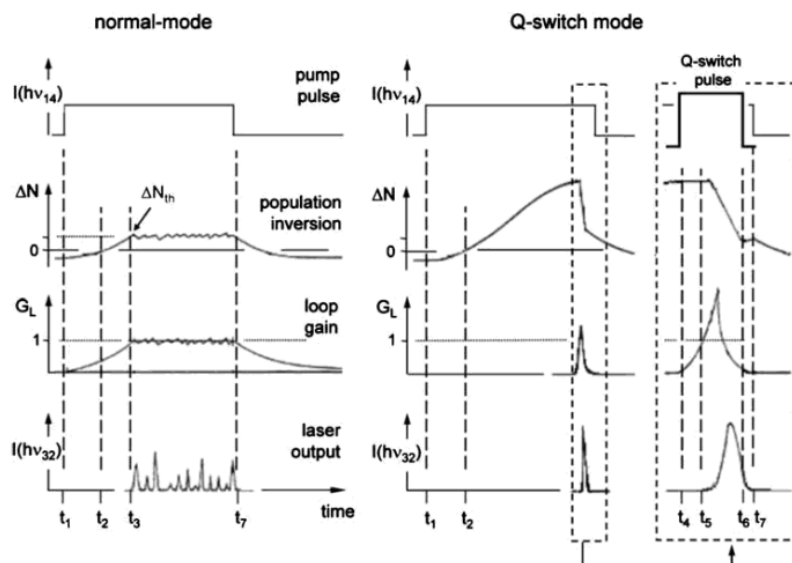
szecskéket a magasabbakra lökdössük általa). A pumpálás hatékonyságától függetlenül az inverziót nem tudjuk megvalósítani két energiaszint között, csak bonyolultabb három és négy energiaszintet magában foglaló rendszerekben. Amennyiben előidézhető a populáció inverzió az anyagi rendszerben, az a megfelelő hullámhosszúságú elektromágneses sugárzás természetes erősítőjeként fog viselkedni. Egy ilyen alkalmas aktív közeg például a Nd:YAG egykristályok, amelyeket előszeretettel alkalmaznak lézerekben.

Az ittrium-alumínium-gránátban az Y^{3+} -ionok kb 1%-át helyettesítik Nd^{3+} -ionokkal. Az ionok elektronszerkezete Xe ($4f^35s^25p^6$), ezáltal az optikai tulajdonságokat döntően az f elektronok fogják meghatározni. A konfigurációhoz tartozó állapotok term diagramját[110] a YAG hordozóban az 23. ábra szemlélteti. Az $4I_{9/2}$ alapállapotból a gerjesztő energia néhány viszonylag széles energiaszint által létrehozott majdnem folytonosnak tekinthető sávba pumpálja a rendszert, ahonnan viszonylag lassan nemradiatív folyamatokkal

(belsőütközések) a rendszer a ${}^4F_{3/2}$ termel jelzett állapotba jut. Erről történik meg a lézer átmenet a ${}^4I_{11/2}$ állapotba, ami egy 1064 nm-es sugárzás kibocsájtását jelenti. Ez az állapot 2111 cm^{-1} magasabb az alapállapotnál, ezért termikusan nem populált, így a kiürülése elég gyors.

Általában a populáció-inverzióval elérhető erősítés önmagában nem elegendő, ezért az aktív közegeket rezonátor üregekbe helyezik, ahol pozitív visszacsatolás valósítható meg. A rezonátor egyik vége egy teljesen visszaverő tükör (a gyakorlatban persze ilyen nincs) a másik meg egy 99.999%-ban tükröző tükör, amin keresztül a fény kicsatolása megtörténik. A rezonátor üregben a tükrökről visszaverődve a fotonok többször is áthaladnak az aktív közegen, a fotonáramot jelentősen megnövelve. Az elrendezés hossza döntő fontosságú tényező, ugyanis az optikai úthossz felének egész számú többszörösének megfelelő hullámhosszú elektromágneses állóhullámok kialakulását teszi lehetővé. Így a rezonátorok hosszát, az erősíteni kívánt sugárzásnak megfelelően választjuk meg.

Működésüket tekintve a lézereket két csoportba osztjuk: a folytonos (CW), és az impulzus üzemi lézerek csoportjára. Értelemszerűen az előbbinél a kibocsájtás folytonos, az utóbbinál impulzus szerű. A második csoport léte tulajdonképpen abból ered, hogy sok esetben a pumpálás szintén véges energia csomagokból áll, a így a gerjesztés maga sem lehet folytonos, és az általa elért populáció inverzió sem konstans. Viszont ez lehetőséget ad arra, hogy pillanatszerűen nagyobb gerjesztési energiákat alkalmazzunk a CW lézerekhez képest. Ezáltal nagyobb populáció inverziót, nagyobb erősítést és nagyobb kimenő teljesítményt kapunk belesűrítve egyetlen impulzusba. A pumpálási ciklus alatt (például amíg a villanófénnyel világít egyszer felvillan) először elkezd a populáció inverzió kialakulni és ezzel együtt a lézerjelenség, majd az alkalmazott nagyobb teljesítmény miatt a rezonátorüreg erősítése során, annyira intenzívvé válik a fénynyaláb, hogy már csökkenteni kezd a gerjesztett állapot populációját, ezáltal gyengülni kezd a kibocsájtott sugárzás. Egészen a lézerjelenség teljes egészében megszűnéséig, amikor is újra növekedni kezd az inverzió mértéke és az erősítés. Ez a folyamat ismétlődik, amíg a pumpáló gerjesztés képes a populáció inverziót fenntartani. Végeredményben egyetlen gerjesztési ciklusnak megfelelő impulzusban a kimenő lézerteljesítmény kis



24. ábra. A populáció inverzió, az erősítési ciklus, és lézerteljesítmény összehasonlítása Q-kapcsolt és normál mód között (az ábra forrása a [109] hivatkozás)

tűskeszerű impulzusok szuperpozíciójaként írható le, a hossza körülbelül 0,1-100 μs . Ráadásul ez a teljesítmény ingadozás az aktív közegben megvalósulni képes módusok mindegyikére külön-külön igaz lesz. Azonban ez bizonyos alkalmazások esetében elkerülendő – például ahol fontos számunkra a teljesítmény időbeli hangolása, és a nanoszekundumos időskála precizitása –, és ezért szükséges egy megoldás, ami lehetővé teszi, hogy csak az általunk alkalmasnak tartott pillanatban csatoljuk ki az energiát az aktív közegből. Erre nyújt megoldást az úgynevezett Q-switching. A folyamat lényegét és a különbséget a normál impulzus üzemhez képest 24. ábra mutatja. Leegyszerűsítve, arról van szó hogy a gerjesztés alatt elrontjuk a rezonátort, hogy abban erősítés ne valósulhasson meg és fény ne haladhasson keresztül. Így meggátoljuk a stimulált emissziót és a populáció inverzió az ábrán látható módon t_2 után is tovább növekszik. Ez elképzelhető úgy, hogy a tükröket a rezonátor végén elállítjuk, ezáltal nem halad a fény keresztül a közegen. Majd a gerjesztési ciklus végén, a t_4 el jelzett időben, amikor kellően telítettük az aktív közeget helyreállítjuk az üreget, és lehetővé tesszük a lézerjelenség megvalósulását. Hirtelen épül fel az erősítés – ami jóval nagyobb mint a Q-kapcsolás nélkül

megvalósítható – és az aktív közegben tárolt energia egyetlen nagy csúcsteljesítményű impulzusba jut.

Maga a Q-kapcsolás elnevezés az angol „Quality factor”³ kifejezésből ered, ami azt írja le milyen mértékűek a veszteségek a rezonátorban. A nagy Q hatékony erősítést és kis veszteségek jelent, míg a kis Q a nagy veszteségekhez tartozik. A Q-kapcsolók azok a berendezések, amelyek gyorsan a nagy Q-ról kicsire tudják állítani a rezonátort. A Q-kapcsolás technikai megvalósítását illetően a legegyszerűbb megoldás ha egy megfelelő körfrekvenciával forgó tükröt helyezünk a rezonátor egyik végébe, ami csak akkor valósít meg tulajdonképpen rezonátort, amikor pont merőleges állású a másik (kicsatoló) tükrő normálisára. Ez persze nehézkes, hiszen nagyon gyorsan kell a tükörnek forognia, és időben pontosan szinkronizálva. Ezért manapság fizikailag nem a rezonátor elhangolásával valósítjuk meg a Q-kapcsolást, hanem nagy veszteség előidézésével. Leggyakrabban az akusztó-optikai és elektro-optikai megoldásokat alkalmazzuk. Az akusztó-optikai kapcsolókban a fény és hanghullámok kölcsönhatását használjuk ki. A Bragg-effektusnak is nevezett jelenség során az átlátszó közeg törésmutatója változik meg a hanghullámok keltette oszcilláló mechanikai feszültség által. A hanghullámokat megfelelő elektromos jelek segítségével piezoelektromos transzduktorok által hozzák létre az optikai közegben. A törésmutató megváltozása pedig a fény eltérüléséhez vezet, ami kitéríti az üregeken belüli fény egy részét a rezonátor optikai tengelyéből és nagy veszteséget okoz. Amint megszüntetjük az akusztikus hullámot, a diffrakciós változás megszűnik. Az akusztikus elven működő kapcsolók reakcióideje nem túl gyors, hozzávetőlegesen 100 ns. Az elektro-optikai kapcsolókban konstans vagy változó elektromos mezővel érik el egy kristály optikai tulajdonságainak megváltozását. A Pockel-effektusnak értelmében a külső elektromos mező bizonyos (inverziós szimmetriával nem rendelkező) kristályok esetében kettőstörést idéz elő, azaz biaxiálissá teszi azt. Így a polarizált fény egyes térbeli komponensei más-más sebességgel képesek átmenni a közegen, és kristály túloldalán a belépőhöz képest eltérő polarizáció valósítható meg (sík, cirkuláris vagy elliptikus polarizáció). A jelenséget hasznosító Q-kapcsolót – nem meglepő módon – Pockel-cellának nevezik. Ebben a belépő fényt egy

³ azaz jósági tényező

polarizátoron vezetik keresztül, rendszerint síkban polarizálják, majd a célán áthaladva a polarizációját az elektromos feszültséggel megváltoztatják, és a cellát elhagyva azonos polarizátoron (jelen esetben analizátor) átbocsátva az intenzitása lecsökken, akár ki is oltható teljesen. Végeredményben az elektromos feszültség segítségével szabályozható mennyi fény tud a rezonátor üregben haladni. Megemlítendő még a Kerr-effektus, ami hasonló a fentihez de nem arányos az effektus nagysága az alkalmazott elektromos mezővel, hanem négyzetesen függ tőle. Az elektro-optikai kapcsolók működési sebessége 1 ns körüli.

A fent említett mindkét (aktív) módszerben elektronikusan vezérelhető a Q-kapcsolás, ezáltal igen gyorsan és pontosan valósítható meg. Léteznek ún. passzív módszerek is, amelyekben egy megfelelő telítődni képes anyagi közeget helyeznek a rezonátorba, ami visszatartja a lézerjelenség felépülését, azonban ennek szabályozása igen nehézkesen megoldható.

A lézerjelenség során kialakuló fény számos hasznos tulajdonsággal rendelkezik a folytonos sugárforrásokkal szemben. Az egyik ilyen, hogy szokás teljesen monokromatikusnak tekinteni. Ami nem igaz, hiszen a rezonátorban megvalósulni képes módusok néhányának (a konkrét szám a rendszertől az erősítési profiltól függ) összegét tapasztaljuk a kilépő fényben. Ezáltal igen kis vonalszélességű, de teoretikusan nem monokromatikus sugárzáshoz jutunk. Amennyiben szükséges, módusok számát le tudjuk csökkenteni például Fabry-Perot lemezek rezonátor üregben történő elhelyezésével, amik maguk is kontrolláló rezonátorként viselkednek. Mindezek ellenére az alkalmazások maguk olyanok, hogy nem követelnek meg annyira kicsi vonalszélességet, amit a lézerek nem tudnának produkálni, így jó közelítéssel monokromatikusként tekintünk a lézerfényre. Szintén fontos tulajdonságai, hogy nagy energiájú, nagy energiasűrűségű, időben és térben koherens, és igen rövid impulzus idejű (akár femtoszekundumos).

Sok spektroszkópai alkalmazás – például egy fotolízis kísérlet – megkívánja, hogy egy széles tartományban több különböző hullámhosszúságú fényt tudjunk könnyedén egymás után használni. Amennyiben nem akarunk lemondani a lézerfény nyújtotta előnyökről, a lézer fényének hangolását kell megvalósítanunk. Az egyik lehetséges megoldást, az eleve változtatható alaphangú

lézerek jelentik, amelyeknek számtalan típusa létezik (festéklézerek, excimer lézerek bizonyos típusai, dióda lézerek, CO₂ lézer). További problémát jelent azonban, hogy nem minden hullámhossz-régió érhető el lézerek segítségével. Ezen igényekre megoldást jelentenek a nemlineáris optikai jelenségeken alapuló berendezések.

A.1.2. Nemlineáris optikai jelenségek

A nemlineáris optikai jelenségek tárgyalásának két módja lehetséges, a klasszikus elektrodinamikai és a kvantumelektrodinamikai. Az alábbiakban az első megközelítésnek adom rövid összefoglalóját [111]. Régről ismert tény, hogy ha fény, vagyis az elektromágneses sugárzás keresztül halad egy dielektrikumon abban polarizációt valósít meg. Mind az elektromos komponens mind a mágneses, de az utóbbi több nagyságrenddel gyengébb, mert a mágneses szuszceptibilitás jóval kisebb, így jó közelítéssel elegendő az elektromos polarizációval foglalkoznunk. A hagyományos (értse lineáris) optika esetében az indukált polarizáció lineárisan függ az őt létrehozó $E(t)$ térerősségtől, amit amennyiben skalár mennyiségnek tekintjük mind a polarizációt, mind a térerősséget felírhatjuk a következő alakban,

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t)$$

ahol ϵ_0 a vákuum permittivitás és $\chi^{(1)}$ a lineáris szuszceptibilitás. A nemlineáris optikai jelenségeket az különbözteti meg a fentiektől, hogy az anyagi rendszer válasza nemlineárisan függ az alkalmazott térerősségtől. Ezért a fenti egyenletet általánosítva egy hatványsor segítségével fejezhetjük ki.

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots] \\ &\equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \end{aligned}$$

A $\chi^{(2)}$ és $\chi^{(3)}$ stb. rendre a másod- és harmadrendű szuszceptibilitások, és összefoglalóan a $P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$ másodrendű nemlineáris polarizációnak

nevezzük.⁴ Tipikusan csak a lézerfénynek van elegendően nagy intenzitása (térerőssége) ahhoz, hogy a magasabb rendű kölcsönhatási tagok számottevő szerepet játszanak a polarizációban. Ezért ezek hagyományos fényforrások esetében elhanyagolhatóak, viszont lézerfény alkalmazásakor nem. Az magasabb rendű tagokon keresztül megvalósuló legfontosabb nemlineáris optikai jelenségek a teljesség igénye nélkül: a frekvencia kettőzés (SHG, SFG), összegfrekvencia keltés (SFG, SFM), különbségfrekvencia keltés (DFG, DFM) avagy optikai parametrikus erősítés (OPA), optikai parametrikus oszcilláció (OPO), frekvencia háromszorozás (THG), négyszínkeverés (FWM) és stimulált Raman szórás. Összefoglalóan – az utolsót leszámítva – frekvenciakonverzióknak vagy frekvenciakeverésnek is nevezik ezen folyamatokat.

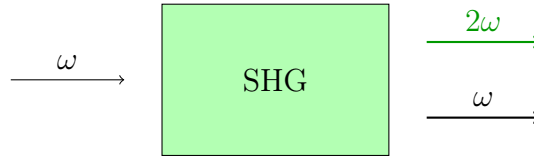
A jelenségek leírásához a magasabb rendű polarizációs tagok alakját kell megállapítani a konkrét esetre vonatkozóan. Ugyanis a létrejövő elektromos polarizáció, azaz a lokálisan létrejövő elemi oszcilláló dipólusok forrásai lehetnek egy-egy új komponensének az elektromágneses mezőnek. Ez az úgynevezett polarizációs sugárzás együtt halad az anyagban az őt generálóval. (Ezek kölcsön is hatnak, és eredmény képpen a fény az anyagban a vákuumban tapasztalhatónál kisebb fázissebességgel halad.) Ezt kifejezhetjük izotróp közegre a hullámegyenlet megadásával,

$$\nabla E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{\text{NL}}}{\partial t^2}$$

ahol n a lineáris törésmutató és c az abszolút fénysebesség vákuumban. A kifejezés jobb oldalán a nemlineáris polarizáció időbeli megváltozása szerepel, ami megfelel a töltések közegben megvalósuló gyorsulásának. Ez pedig – összhangban elektromágnesesség alapelveivel – az elektromágneses sugárzás motorjaként szerepel.

A másodrendű tag lesz a fontos a frekvenciakettőzési és háromhullámkeverési folyamatokban. Az előbbi esetet vizsgálva a beeső lézersugárzást

⁴ Megjegyzendő, hogy a fenti egyenletekben egy további egyszerűsítés is szerepel, miszerint a közeg veszteség- és diszperziómentes, ugyanis a feltételezés, hogy a t időpillanatban a polarizáció közvetlenül függ a térerősségtől implikálja ezt (Kramers-Kronig relációk).



25. ábra. SHG sematikus működése

leírható a

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + E^*e^{i\omega t}$$

elektromos térrel. Amennyiben ez egy megfelelő nemnulla másodrendű szuszceptilitással rendelkező kristályra esik, a másodrendű nemlineáris polarizáció kifejezésére kapjuk, hogy

$$P^{(2)}(t) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}EE^* + [\epsilon_0\chi^{(2)}(E^2e^{-2i\omega t} + E^{*2}e^{2i\omega t})]$$

Az első tag egy nulla frekvenciájú hozzájárulás⁵ a második pedig 2ω , azaz az eredetihez képest kétszeres frekvenciájú hozzájárulás a polarizációhoz. A hullámegyenlet alapján ez a polarizáció pedig a beeső sugárzás első felhangjának megfelelő frekvenciájú sugárzás generálásához vezet a kristályban. A 25. ábrán látható sematikususan a folyamat.

Azaz megvilágítva a megfelelő nemlineáris optikai elemet meg tudjuk kétszerezni a frekvenciát. Úgy is értelmezhetjük a folyamatot, mintha fotonok közötti energiacseréről lenne szó. Két foton összeolvasztunk és egy kétszeres energiájú, azaz kétszeres frekvenciájú foton keltünk. Itt megemlíthető, hogy Armstrong és munkatársai kimutatták [112] a másodrendű jelenségek csak olyan anyagokban valósulhatnak meg amelyek nem rendelkeznek inverziós szimmetriával (tehát a trigonális, tetragonális vagy ortorombos szimmetriájú kristályok felelnek csak meg) viszont harmadrendű folyamatok mind centroszimmetrikus mind nem-centroszimmetrikus közegekben lejátszódhatnak. A frekvencia kettőzés hatékonysága megfelelő kísérleti körülmények (ennek néhány részletét lásd a következő bekezdésben) mellett igen nagy, az ω sugárzás energiája szinte teljes mértékben átkonvertálható a 2ω -ba. Gyakori alkalmazása a frekvencia kettőző kristályoknak a lézerek alaphangjának más

⁵ lásd 85. oldal

spektrális régióba történő átkonvertálása ezért gyakran magukba a lézerekbe építik be ezeket az elemeket. Például a Nd:YAG lézerek esetén az alaphangot, 1064 nm-t 532 illetve 266 nm-é alakíthatjuk.

Az általánosabb képet kapunk, ha a háromhullám-keverési folyamatokat vizsgáljuk. A nemlináris optikai tulajdonságokat mutató kristályra essen be $E_1(\omega_1, t)$ és $E_2(\omega_2, t)$ elektromágneses sugárzás (akár tekinthetjük rá úgy is, hogy egyetlen egy sugárzás de két frekvencia komponenessel). Ekkor a szuperpozíciójukat megadhatjuk az

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_1^* e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_2^* e^{i\omega_2 t}$$

skalár függvénnyel. Ezt behelyettesítve a polarizáció kifejezésébe, a fenti gondolatmenet szerint jutunk a következőhöz:

$$P^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$$

$$\begin{aligned} P^{(2)}(t) = & 2\epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) + \epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} \\ & + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \text{c.c.}] \end{aligned}$$

Ez alapján látható, hogy a polarizáció által létrehozott új elektromos mező újfent rendelkezik egy nulla frekvenciájú taggal,⁶ az eredetiekhez képest kétszeresített frekvenciájú komponensekkel, valamint új tagként jelentkezik a frekvenciák különbsége és összege is, amelyet jelöljünk $\omega_3 = m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2$ -mal. Innen világosan következik, hogy tulajdonképpen a frekvenciakettőzés egy speciális aloszlása az összegfrekvencia keltésnek, azonos frekvenciák összegként. Egyszerűbben és tömörebben írható a kifejezés, ha bevezetünk egy szummázást és a $k = (n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, m_1, m_2)$ hiperindexet.

$$P^{(2)}(t) = \sum_{k=1} \epsilon_0 \chi^{(2)} n_o E_1^{n_1} E_2^{n_2} E_1^{*n_3} E_2^{*n_4} \exp[-i(m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2)t]$$

Itt az egyes indexek szerint besorolva az optikai folyamatok:⁷

⁶ Mivel ez nem változik periodikusan az időben, ezért ez egy makroszkopikus polarizációt jelent az egész kristály mentén, ún. optikai rektifikációt.

⁷ A komplex konjugáltakkal ugyan ezeket kapjuk, csak negatív frekvenciákkal.

(1,2,0,0,0,2,0)	SHG E_1	$\omega_3 = 2\omega_1$
(1,0,2,0,0,0,2)	SHG E_2	$\omega_3 = 2\omega_2$
(2,1,1,0,0,1,1)	SFG E_1 és E_2	$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
(2,1,0,0,1,1,-1)	DFG E_1 és E_2	$\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$

Ezek alapján négy nullától különböző frekvenciájú komponens van jelen a polarizációban, és így négy különböző frekvenciájú elektromos sugárzás valószínűleg meg az optikai közegben. Azonban tipikusan ezek közül egyetlen egy lesz jelen számottevő intenzitással, mert a nemlineáris polarizáció csak akkor lehet hatékony, ha teljesül az fázisillesztési⁸ feltétel. Ami pedig nem másból következik, hogy valójában a fény vektor tulajdonságokkal rendelkezik, azaz csak vektormezők segítségével írható le, nem pedig az eddig bemutatott skalármezőkkel.

A pontosabb kezelés értelmében a

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E} \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + c.c.$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{n}(\omega) \frac{\omega}{c} \equiv \frac{2\pi}{\lambda}$$

kifejezés adja meg a térben haladó fény elektromos mezejének leírását, ahol $\mathbf{k}$ a hullámvektor, $\mathbf{n}(\omega)$ a frekvenciától függő törésmutatója a közegnek. Továbbá figyelembe kell vennünk azt is, hogy a valós anyagi közegek nem diszperzió- és veszteségmentesek, ezért – a vektor modellhez igazítva – a szuszceptibilitást is skalár helyett egy n -ed rangú tenzorként, másodrendű kölcsönhatások esetében másodrendű tenzorként kell kezelünk. Így a másodrendű polarizációt közelíthetjük, ha elvégezzük a megfelelő vektormezők négyzetre emelését.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1 \exp[-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega_1 t)] + \mathbf{E}_2 \exp[-i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t)] + c.c.$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} E_{1x} \exp[-i(k_{1x} \cdot x - \omega_1 t)] + E_{2x} \exp[-i(k_{2x} \cdot x - \omega_2 t)] + c.c. \\ E_{1y} \exp[-i(k_{1y} \cdot y - \omega_1 t)] + E_{2y} \exp[-i(k_{2y} \cdot y - \omega_2 t)] + c.c. \\ E_{1z} \exp[-i(k_{1z} \cdot z - \omega_1 t)] + E_{2z} \exp[-i(k_{2z} \cdot z - \omega_2 t)] + c.c. \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \equiv E(\mathbf{r}, t)^2$$

⁸ A magyarban is előforduló angol szakszóval *phase-matching* vagy *index-matching*.

Néhány tagra kifejtve:

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{r}, t)^2 = & (E_{1x}^2 \exp[-i(2k_{1x} \cdot x - 2\omega_1 t)] + \\
& 2E_{1x}E_{2x} \exp[-i((k_{1x} + k_{2x}) \cdot x - (\omega_1 + \omega_2)t)] + \\
& E_{2x}^2 \exp[-i(2k_{2x} \cdot x - 2\omega_2 t)] + \\
& E_{1y}^2 \exp[-i(2k_{1y} \cdot y - 2\omega_1 t)] + \\
& 2E_{1y}E_{2y} \exp[-i((k_{1y} + k_{2y}) \cdot y - (\omega_1 + \omega_2)t)] + \\
& E_{2y}^2 \exp[-i(2k_{2y} \cdot y - 2\omega_2 t)] + \\
& E_{1z}^2 \exp[-i(2k_{1z} \cdot z - 2\omega_1 t)] + \\
& 2E_{1z}E_{2z} \exp[-i((k_{1z} + k_{2z}) \cdot z - (\omega_1 + \omega_2)t)] + \\
& E_{2z}^2 \exp[-i(2k_{2z} \cdot z - 2\omega_2 t)] + \dots)
\end{aligned}$$

Ahol újra bevezetve a hiperindexelést és felismerve az összevonható skalár-szorzásokat kapjuk:

$$E(\mathbf{r}, t)^2 = \sum_{k=1} \mathbf{E}_1^{n_1} \mathbf{E}_2^{n_2} \mathbf{E}_1^{*n_3} \mathbf{E}_2^{*n_4} \exp[-i(m_1 \mathbf{k}_1 + m_2 \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - (m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2)t]$$

Ez pedig arányos lesz a másodrendű polarizációval.

$$P(\mathbf{r}, t)^{(2)} \propto \sum_{k=1} \mathbf{E}_1^{n_1} \mathbf{E}_2^{n_2} \mathbf{E}_1^{*n_3} \mathbf{E}_2^{*n_4} \exp[-i(m_1 \mathbf{k}_1 + m_2 \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} - (m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2)t]$$

A levezetett kifejezésből látszik, hogy a polarizáció egyes komponensei az előzőekhez hasonlóan az $\omega_3 = m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2$ frekvenciával jellemezhetőek. Azaz nemlineáris közeg minden $\mathbf{r}$ pontjában a polarizáció ω_3 frekvenciájú sugárzást kelt, a megfelelő $\mathbf{k}_3 = \mathbf{n}(\omega_3) \frac{\omega_3}{c}$ hullámvektorral. Erősítő interferencia, azaz nagy intenzitású ω_3 tér csak akkor valósulhat meg, ha a különböző pontokból származó sugárzások az egész térben fázisban vannak. Aminek szükséges és elégséges feltétele, az úgynevezett fázisillesztési feltétel.

$$\mathbf{k}_3 = m_1 \mathbf{k}_1 + m_2 \mathbf{k}_2$$

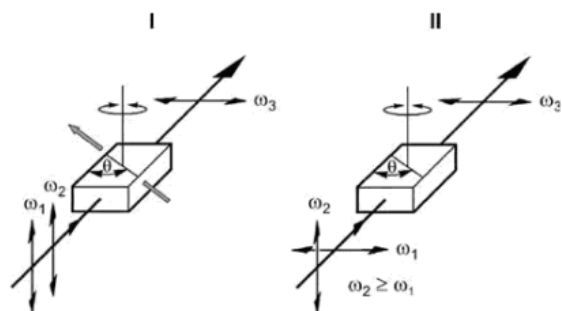
Avagy általánosabban függetlenül a fenti jelölésmódtól,

$$\mathbf{k}_3(\omega_1 \pm \omega_2) = \mathbf{k}_1(\omega_1) \pm \mathbf{k}_2(\omega_2) .$$

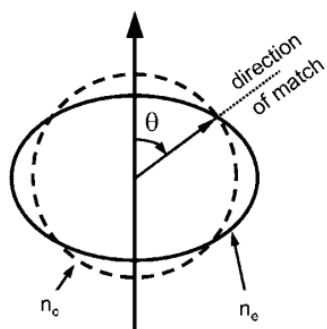
A foton képet alkalmazva a frekvenciákra vonatkozó egyenlőséget tekinthetjük az energiamegmaradás feltételének, a hullámvektorokra vonatkozót pedig az impulzus megmaradás feltételének, hiszen $E = \hbar\omega$ és $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Utóbbi pedig egy kvalitatív értelmezését teszi lehetővé a frekvenciakeverési folyamatok hatékonyságának. Ha a vektorok egymással bezárt szöge nagy, akkor a beeső sugarak átfedése kicsi lesz, és így a hatékonyság is. Tehát a maximális hatékonyságot akkor tudunk megvalósítani, ha mind a három sugár kollineáris, azaz $\mathbf{k}_1 \parallel \mathbf{k}_2 \parallel \mathbf{k}_3$. Ha ebbe behelyettesítjük a hullámvektor kifejezését a törésmutatókra kapjuk, hogy

$$n_3\omega_3 = n_1\omega_1 \pm n_2\omega_2 \implies n_3 = n_1 = n_2 .$$

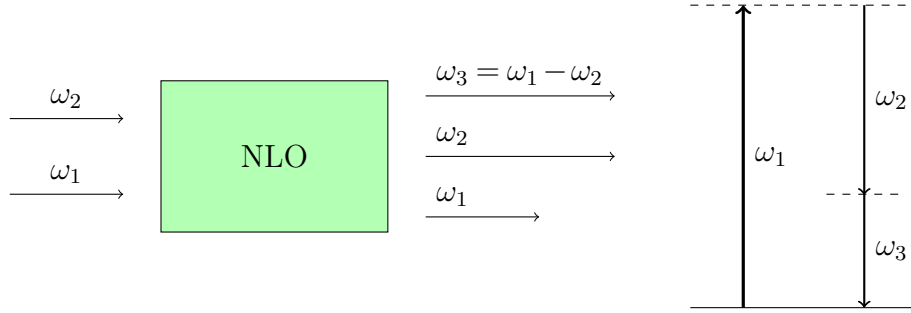
Ez az összefüggés pedig csak olyan közegekben elégíthető ki, amelyek kettőtörést mutatnak, tehát a eltérő a törésmutatójuk az optikai tengelyre merőleges polarizációjú ún. ordinális sugarakra (n_o) és az optikai tengellyel egybeeső polarizációjú extraordinális sugárzásra (n_e). Az ordinális törésmutató általánosságban független a hullám haladási irányától, azonban az extraordinális függ mind $\mathbf{k}$, mind $\mathbf{E}$ irányától. Ezáltal módunkban áll úgy megválasztani a kristály optikai tengelyének szögét a beeső kollineáris sugarak haladási irányához képest, hogy az alaphangokra vonatkozó törésmutatók megegyezzenek a keltett extraordinális sugárzás törésmutatójával. Így a fázisillesztési feltételt teljesítik. Ez az eljárást szöghangolásnak nevezik és szemléltetve a 26. ábrán látható. Segítségével kiválaszthatjuk, hogy melyik nemlineáris jelenséget akarjuk felerősíteni. A folyamatot szemléltethetjük az 27. ábrán is látható index-ellipszoidok segítségével, amelyek a törésmutatók az optikai tengely és a hullám haladási iránya által bezárt szögtől való függését írják le. Az index-ellipszoidokat a szuszceptibilitási tenzorok három főtengeleje határozza meg.



26. ábra. Szöghangolás megvalósítása
(az ábra forrása a [109] hivatkozás)



27. ábra. Fázisillesztési ellipszoidok
(az ábra forrása a [109] hivatkozás)



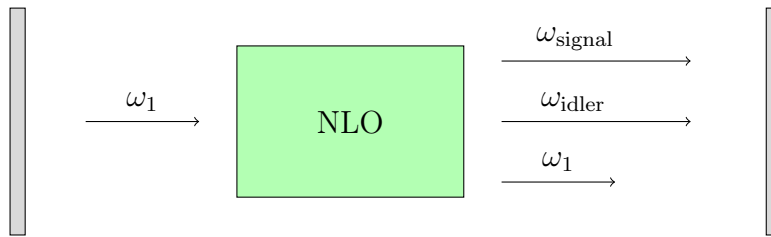
28. ábra. DFG sematikus működése

A.1.3. Optikai parametrikus oszcilláció

A háromhullám-keverési folyamatoknál látható volt, hogy kettő beeső sugárzásból létre lehet hozni egy harmadikat. De valójában egyetlen egy beeső sugárzást is úgymond szét tudunk kettővé osztani. Ehhez érdemes megvizsgálni a különbségfrekvencia keltés sematikus elvét, amit a 28. ábra szemléltet. Az energiamegmaradás alapján a folyamatban minden egyes újonnan keltett ω_3 fotonhoz egy darab nagyobb frekvenciájú ω_1 fotonnal el kell tűnnie, és egy további kisebb energiájú ω_2 fotonnak megjelenni. Ha a folyamatot egy sematikus energiadiagramon követjük, amely a nemlineáris közeg egy (a közegben lévő) atomjának az állapotát mutatja, látható, hogy először egy magasabb virtuális energiaállapotba ugrik a rendszer az első foton elnyelésekor, ahonnan két foton emittálásával relaxál, amit stimulál az eleve jelen lévő ω_2 sugárzás.

Azoban nem szükséges feltétel az ω_2 mező jelenléte, anélkül is lejátszódhat az átmenet, és ezen alapulnak az OPO-készülékek. Itt csak az ω_1 frekvenciájú sugárzást bocsájtjuk rá a nemlineáris kristályra és a fentieknek megfelelően megvalósul a két foton kibocsájtása. Vagy mivel ez egy spontán kétfotonos folyamat, ezért sokkal kisebb intenzitású. Ezért az egész kristályt, amelyben a nemlineáris folyamat történik egy rezonátor üregben helyezik el, ahol felerősítik ω_2 és/vagy ω_3 sugárzást. A készülék sematikus rajza a 29. ábrán látható.

A kibocsájtott sugárzásokat hagyományosan jelnek („signal”-nak) és maradéknak („idler”-nek) nevezik. Annak függvényében, hogy ezek közül csak jelet erősítjük-e a rezonátorüregben beszélünk SRO-król, azaz egyszeresen



29. ábra. Az optikai parametrikus oszcillátor felépítése

rezonáns optikai parametrikus oszcillátorokról vagy DRO-król, ahol a D a kétszersennek felel meg. Az OPO készülékekben természetesen valósul meg a hangolás lehetősége, hiszen bármilyen ω_2 frekvenciára teljesülhet az energia-megmaradás. A hangolást általában fázisillesztéssel, azaz a kristály szögének változtatásával végzik el. A kilépő sugárzásból egy szűrő segítségével eltávolítható a generáló sugárzás legyengült maradéka, a ω_{signal} és ω_{idler} frekvencia szeparálható. Például négy darab Pellin-Brocca prizma segítségével.

Az OPO-k segítségével elérhető vonalszélesség függ magától a rezonátor hosszától és ezáltal egy egyes módusok távolságától, és a fényforrás hullámhosszától teljesítményétől és annak vonalszélességétől. Jellemző értékek $0,1\text{--}20\text{ cm}^{-1}$.

A.2. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia

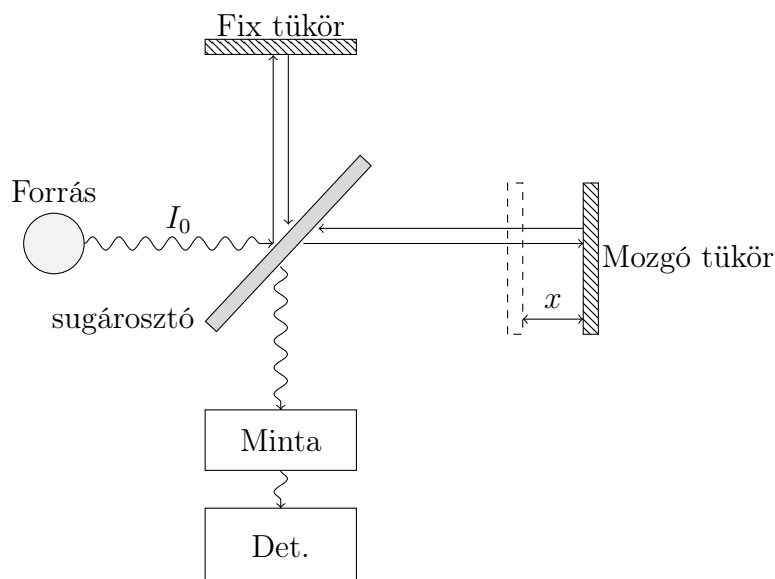
Mint minden spektroszkópia eljárásnak, így az infravörös spektroszkópiának is a lényege az intenzitás, illetve annak változásának meghatározása a hullámhossz függvényében. Innen értelemszerűen következik, hogy szükségünk van olyan módszerekre, amelyek lehetővé teszik, hogy hullámhosszról hullámhosszra követni tudjuk az intenzitás változását. A legegyszerűbb megoldás, ha egyszerre egyetlen (a kísérleti pontosságon belül) monokromatikus sugárzást bocsájtnak rá mintánkra és majd a kilépő fényt detektáljuk. Ebben az esetben szükségünk van vagy egy eleve monokromatikus fényforrásra, aminek széles tartományban folyamatosan állítható a frekvenciája és még mindig nagyon szűk félértékszélességgel rendelkezik, vagy a rendszerben egy diszperzív elemet – prizmat, vagy optikai rácsokat – kell alkalmaznunk, amivel fel tudjuk

komponenseire bontani a folytonos sugárforrásunk fényét.⁹ Az előbbi is lehetséges bár költséges és bonyolult megvalósítás (IR-lézerspektroszkópia), ezért a gyakorlatban az utóbbi felépítésű rendszerek valósultak meg hamarabb. Összetettebb megoldás fény elemeire történő felbontása helyett, a folytonos fény hullámhosszonkénti komponenseinek egyszerre történő nyomkövetése, amire a Fourier-transzformációs spektrométerek kínálják az egyik lehetőséget.

Az Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (röviden FT-IR) kezdete egyértelműen Michelson felfedezéséhez, az interferométer megalkotásához köthető [113]. Annak ellenére, hogy már maga Michelson rögzített interferogramokat vele, a technikai analitikai eljárásként történő hasznosítása majd egy fél évszázadot váratott magára. Ebben nagy szerept játszott, hogy bár Rayleigh már 1892-ben rámutatott, hogy ha Fourier-transzformációt alkalmaz az interferogramokon, akkor spektrumot kap (azaz a hullámhossz változójú intenzitás függvényt), a Fourier-transzformáció igen számításigényes és hosszadalmas feladat volt. Ezért magának a számítástechnikának a fejlődése volt szükséges a használható készülékek megjelenéséhez. Nagy jelentőségű volt Claude Shannon, a Bell laboratórium munkatársának munkássága aki megfogalmazta az adatgyűjtés követelményeit (Shannon frekvencia). Az instrumentális fejlesztések terén pedig Peter Fellgett 1958-ban publikált cikke [114] jelenti az első megfogalmazását az interferométerek spektrométerekben történő alkalmazásának. Rámutatott, hogy a külsőleg bevitt modulációval multiplex spektrométerek valósíthatóak meg és ezzel a mérési idő drasztikusan csökkenthető. forrásban megvan

A készülék központi elemét egy interferométer képzi. A mai napig a legtöbb készülékben felépítjük az eredeti Michelson-féle interferométeren alapul, habár léteznek újabb konstrukciók, amelyek speciális alkalmazásokban hasznosabbak, de az összes típus működési elve megérthető az eredeti mentén. A 30. ábrán leegyszerűsítve látható a készülék felépítése. A fényforrás fényét, amely első közelítésben legyen monokromatikus és kollimált egy sugárosztóra vezetjük, ahol ketté osztódik, ideális esetet feltételezve a sugárosztó anyaga

⁹ Itt megjegyzendő, hogy a fordított módon is eljárhatunk, azaz először a felbontatlan fényt bocsájtjuk a mintára, majd utána alkalmazunk monokromátort.



30. ábra. Az FT-IR készülék sematikus rajza

nem nyel el, és a transzmittanciája és reflektanciája is pont 50%. A két fénynyaláb egymásra merőlegesen halad két síktükör felé. Ezek közül rendszerint az egyik fix térbeli helyzetű, míg a másik a sugárosztóhoz képest mozgatható a felé haladó fénynyalábbal párhuzamosan. A tükrökről visszavert nyalábok a sugárosztón találkoznak, és itt az úthosszkülönbség függvényében interferálnak egymással. A sugárosztó újfent mindkét sugárnak a felét átengedi a felét 90 fokkal elfordítja, így összességében az I_0 intenzitás legfeljebb fele haladhat tovább a minta, majd a detektor irányába. Természetesen a sugárforrás felé is visszatér sugárzás, de ez speciális felállításokat leszámítva elvész, ezért nem foglalkozunk vele.

Az interferencia következtében a minta felé haladó nyaláb intenzitása függ a mozgatható tükör pozíciójától. Ha x távolsággal mozdítottuk el az eredeti helyzetéből (amikor a fix tükör - sugárosztó, és a mozgatható tükör - sugárosztó távolság azonos), akkor az ábrán vízszintesen haladó nyaláb $2x$ -szel hosszabb utat tesz meg míg visszatér a sugárosztóra, és ha ez a $2x$ távolság éppen a hullámhossz felének páros számú többszöröse konstruktív interferencia lép fel, az intenzitás maximális, ha pedig páratlan számú többszöröse a destruktív interferencia miatt nullára csökken az intenzitás. A két szélsősé-

ges eset között pedig egy rövid levezetés [115] segítségével kaphatjuk meg az intenzitást megadó függvényt. Legyen a sugárosztó felé z irányban haladó sugárzás (egyszerű egy dimenziós esetben) a következő

$$E(z, t) = E_0 \exp [-i(2\pi\tilde{\nu}z - \omega t)]$$

A sugárosztótól az újratalálkozásig megtett utat a két jelölje z_1 és z_2 rendre az első és a második nyálábra. Mind a kettő egyszer reflektálódik és egyszer megtörik, ezek során az amplitúdójuk megváltozik, amit a reflexiós (r) és transzmissziós (t) koefficiensekkel vehetünk figyelembe. Definíciószerűen a jelentésük a beeső és az új sugár komplex amplitúdójának nagyságának aránya, az amplitúdó valós magnitúdói. Tehát a rekombinált hullám az eredeti hullámok szuperpozíciójaként

$$E(z_1, z_2, t) = rtE_0[e^{-i(2\pi\tilde{\nu}z_1 - \omega t)} + e^{-i(2\pi\tilde{\nu}z_2 - \omega t)}] .$$

Az intenzitás pedig definíció szerint a következő képpen adható meg:

$$\begin{aligned} I(z_1, z_2) &= E(z_1, z_2, t)E^*(z_1, z_2, t) \\ &= E_0^2|rt|^2[e^{-i(2\pi\tilde{\nu}z_1 - \omega t)} + e^{-i(2\pi\tilde{\nu}z_2 - \omega t)}] \cdot [e^{i(2\pi\tilde{\nu}z_1 - \omega t)} + e^{i(2\pi\tilde{\nu}z_2 - \omega t)}] \\ &= E_0^2|rt|^2[1 + e^{-i(2\pi\tilde{\nu}(z_2 - z_1))} + e^{i(2\pi\tilde{\nu}(z_2 - z_1))} + 1] \\ &= 2E_0^2|rt|^2[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}(z_2 - z_1))] \end{aligned}$$

Átjelölve a teljes úthosszkülönbséget, $(z_2 - z_1)$ -t δ -val (amelyet retardációnak nevezük) látható, hogy szinuszoszoidálisan változik a tükrök helyzetének függvényében az intenzitás.

$$I(\delta) = 2E_0^2|rt|^2[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)]$$

Megemlítendő egy fontos hibája a gondolatmenetnek, miszerint a fázis megváltozását a sugárosztón és a tükrökön nem veszi figyelembe. Mert ha megcsinálnák ugyan ezt a gondolatmenetet a detektor felé haladó hullám

helyett a forrás felé visszatérőre azonos intenzitást kapnák, azaz maximális erősítést például mindkét irányra. Ez pedig ellentmond az energiamegmaradás elvének. Feloldhatjuk az ellentmondást, ha végig gondoljuk adott tükröpozícióban, ami mondjuk legyen a nulla elmozdulás, hogyan alakulnak a fázisok [116]. Egy síktükrről való visszaverődés 180 fokos fáziseltolódást, a sugárostón való reflexió 90° eltolódást [117], míg a transzmisszió változatlan fázist eredményez. Vizsgáljuk a minta felé haladó sugarat: z_1 irányban a sugárostón reflektálódva fázis eltolódik 90 fokot majd a tükrön 180-at, majd nem változik a transzmisszió során, a z_2 irányban először változatlan marad, majd a tükrön 180 fokot fordul és végül a sugárostón reflektálódva a detektor felé még 90 fokot tolódik el a fázisa. Tehát összességében 270° mind két irányból, maximális erősítés valósul meg. A sugárforrás irányában a z_2 irányból érkező újfent tükröződik és további 90 fokot tolódik a fázisa, tehát összesen 360° . A z_1 irányból pedig két refrakció valósul meg a sugárostón, így összességében 180° fázis eltolódás. Itt pont π a különbség ezért kioltást tapasztalunk. Ez garantálja, hogy amikor a teljes intenzitás a detektor felé halad, akkor semmi nem tér vissza a sugárforrás felé.

Amennyiben átbocsájtjuk a nyalábot a mintánkon annak egy része a vizsgált anyagtól függően el fog nyelődni, és egy hullámszámfüggő intenzitást fogunk detektálni. A mintában való elnyelődést az elérhető maximális amplitúdó, az E_0 hullámszám függésével tudjuk figyelembe venni. És így kapjuk a tulajdonképpeni spektrumot, amit jelöljön $S(\tilde{\nu}) = 2E_0^2|rt|^2$, ekkor maga az intenzitás is hullámszám függő.

$$I(\delta, \tilde{\nu}) = S(\tilde{\nu})[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)]$$

Továbbá figyelembe kell venni, hogy a fejezet elején említett módon nem monokromatikus sugárforrásokat alkalmazunk, hiszen ekkor variálnunk kéne annak hullámhosszát a teljes spektrum felvételéhez, hanem folytonos sugárforrásokat. Ezt a feltételt feloldva az intenzitást az egyes hullámhosszkomponensekre történő összegzésként kaphatjuk meg. Ami végtelen finom

határesetben egy integrálnak adódik.

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} S(\tilde{\nu})[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)]d\tilde{\nu}$$

A képletet pedig Fourier-transzformálva, pontosabban a valós részével elvégezve kaphatjuk meg a spektrumot.

$$S(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [I(x) - \frac{1}{2}I(0)] \cos(2\pi\tilde{\nu}x)dx$$

Ahol $I(0) \equiv \int_0^{\infty} S(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$, a nulla retardációnál mért totális intenzitás (avagy fluxus), a szögletes zárójelben lévő teljes kifejezést pedig interferogramnak szokás nevezni. Ez az elméleti spektrum végtelen felbontással rendelkezik, de természetesen a technikai megvalósítás során ezt nem lehet elérni.

A valódi mérések kivitelezésekor a mozgó tükröt vagy állandó sebességgel folyamatosan mozgatják (continous-scan interferometer), vagy egyenlő lépésközönként megállítják egy rövid időre és a két pont között nagyon gyorsan tekerik (step-scan interferometer) és eközben mérjük a teljes intenzitást. Ekkor azonban az úthosszkülönbség véges, ezért az elméletileg helyes nullától végtelenig való integrálás helyett egy véges integrálást kapunk. Ez okozza a spektrum felbontásának csökkenését. A konvolúció tétel értelmében a valós Dirac-deltákból álló inverz Fourier-transzformált spektrum helyett, ennek a sinc függvénnyel vett konvolúcióját kapjuk. Ez kis „lábakat” eredményez az interferogrammban, és ez közeli hullámszámértékek torzulásához vezet. Ennek javítása érdekében adaptálják az interferogrammot, azaz egy lecsengő függvénnyel konvoluáltatják, aminek a hatására a spektrum simább lesz. Hasonlóan az is gondot okoz a gyakorlatban, hogy a mintavételezés is véges lépésközökkel történik, ugyanis a végtelen adatpont túlhaladna a Fourier-transzformációt végző számítógép memóriáján, ráadásul végtelen ideig tartana kivitelezni. Ebből fakadóan az integrálást egy szummázás helyettesíti. Ez a tény, a Nyquist-kritérium értelmében a megadja, hogy adott lépésközzel veszteség nélkül mekkora tartomány fogható át: $\frac{1}{\Delta x} = \tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{min}$. Természe-

tesen további gyakorlati megfontolások is szükségesek a megfelelő spektrum kinyeréséhez. A teljesség igénye nélkül ilyenek például, hogy az interferogram elvileg páros függvény, ám optikai, elektronikus és mintavételezési okokból a gyakorlatban mégsem az, amit a Fourier-transzformáció előtt korrigálni kell (fáziskorrektúra).

Az hagyományos diszperziós elemekkel végzett mérésekkel szemben az FT-IR technika számos előnnyel rendelkezik [118]:

- A sugárgorras intenzitásának nagyobb hányada jut a mintára, mivel nem alkalmaznak réseket a készülékekben, ami néhány nyagságred-del nagyobb intenzitást jelent, mint a diszperziós módszereknél (ún. Jacquiniot-előny).
- A hullámhosszstabilitás a belső referencia lézernek köszönhetően igen nagy (ún. Connes-előny), és nem kell kalibrálni a készüléket.
- Minden hullámhossz egyszerre jut a detektorra, ezért egyszerre mérhetőek és így azonos jel/zaj arány mellett a mérési idő $\sqrt{N}$ -szer rövidebb (ún. Fellgett-előny).
- Jelentősen kevesebb optikai elemet tartalmaz mint egy kétutas diszperziós készülék.

Ábrák jegyzéke

1.	A benzol:Ar elegy FT-IR spektruma 6 óra 253.7 nm-en történő fotolízis után	8
2.	A benzol potenciális energia felületeit és a köztük levő kónikus metszéseket szemléltető ábra	10
3.	A benzol PES-ek kónikus metszetének ábrázolása a prefulvén intermedier légzési rezgési koordinátája és az átmeneti állapot felé mutató koordináta szerint	12
4.	A benzol gyűrűn lejátszódó pozíciós izomerizáció lehetséges útvonalai	14
5.	A toluol izomerizációs és disszociációs reakcióinak energiadiagramja	15
6.	Molekulák mátrixba fagyasztva	20
7.	A mátrixizolációs kísérletek műszerelrendezése	22
8.	A mátrixizolációs berendezés	23
9.	A mérőfej felépítése	25
10.	A benzol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), a benzol:N ₂ 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)	31
11.	A toluol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), a toluol:N ₂ 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)	31
12.	Az <i>o</i> -xilol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), az <i>o</i> -xilol:N ₂ 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)	32
13.	A <i>m</i> -xilol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), a <i>m</i> -xilol:N ₂ 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)	33
14.	A <i>p</i> -xilol:Ar 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (fekete), a <i>p</i> -xilol:N ₂ 1:1000 arányú elegyéről felvett UV-spektrum (kék)	33
15.	A benzol:Ar elegy különbségi (fotolízis előtti - fotolízis utáni) MIR spektrumának részlete 1 óra 259 nm-en történő fotolízis után	36
16.	A toluol:Ar 1:1000 arányú elegyének különbségi (fotolízis előtti - fotolízis utáni) MIR spektrumának részlete 1 óra 266,4 nm-en történő fotolízis után	45

17.	A toluol:Ar 1:1000 arányú elegyének DLIF (simított) spektruma a fotolízis megkezdése előtt (fekete) és 30 perc 266 nm-en történő fotolízis után (kék)	48
18.	A <i>p</i> -xilol:N ₂ 1:1000 arányú elegyének különbségi MIR spektrumának részlete 1 óra 272,1 nm-en történő fotolízis után . . .	50
19.	A benzol:Ar:O ₂ 1:1000:50 (5% O ₂) arányú elegyének emissziós spektruma 247 nm-en bevilágítva (piros), a benzol:Ar:O ₂ 1:1000:30 (3% O ₂) arányú elegyének emissziós spektruma 247 nm-en bevilágítva (kék), a benzol:Ar 1:1000 arányú elegyének emissziós spektruma 247 nm-en bevilágítva (fekete)	58
20.	A benzol:Ar 1:1000 arányú elegyének oxigén filmmel bevont mátrixában rögzített különbségi spektruma 1 óra 247 nm-en történő fotolízis után, majd 30 K-re melegítve	60
21.	A benzol:Ar:O ₂ 1:1000:50 (5% O ₂) arányú elegyének különbségi spektruma 1 óra 247 nm-en történő fotolízis után (piros), A benzol:Ar:O ₂ 1:1000:30 (3% O ₂) arányú elegyének különbségi spektruma 1 óra 247 nm-en történő fotolízis után (kék), A benzol:Ar 1:1000 arányú elegyének oxigén filmmel bevont mátrixában rögzített különbségi spektruma 1 óra 247 nm-en történő fotolízis után (fekete)	60
22.	A foszforeszcencia és a bomlás relatív hatékonyságának kapcsolata	61
23.	A Nd:YAG kristály term diagramja	77
24.	A populáció inverzó, az erősítési ciklus, és lézerteljesítmény összehasonlítása Q-kapcsolt és normál mód között	79
25.	SHG sematikus működése	84
26.	Szöghangolás megvalósítása	89
27.	Fázisillesztési ellipszoidok	89
28.	DFG sematikus működése	90
29.	Az optikai parametrikus oszcillátor felépítése	91
30.	Az FT-IR készülék sematikus rajza	93

Táblázatok jegyzéke

1.	A benzol és származékainak elnyelési maximumai	34
2.	A benzol fotolízisének hatékonysága különböző mátrixokban és különböző hullámhosszokon, termékek mennyiségének változásának aránya	38
3.	A fenilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai	39
4.	A fulvén számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai	40
5.	A benzvalén számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési frekvenciái	41
6.	Az <i>o</i> -benzin számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai	42
7.	A <i>m</i> -benzin számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai	43
8.	A benzol foszforesszenciájának mértéke különböző hullámhosszokon	44
9.	A benzilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai	46
10.	A toluol fotolízisének hatékonysága különböző mátrixokban és különböző hullámhosszokon, az anyagmennyiség csökkenések arányával kifejezve	47
11.	A toluol foszforesszenciájának mértéke különböző hullámhosszokon	49
12.	A xilolok fotolízis hullámhosszai	49
13.	A <i>p</i> -metilbenzilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai	51
14.	A <i>m</i> -metilbenzilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai	52
15.	A <i>o</i> -metilbenzilgyök számított és a fotolízises kísérletben mért rezgési hullámszámai és intenzitásai	53
16.	A xilolok fotolízisének hatékonysága különböző mátrixokban és különböző hullámhosszokon, az anyagmennyiség csökkenések arányával kifejezve	55
17.	Az <i>o</i> -xilol foszforesszenciájának mértéke különböző hullámhosszokon	56
18.	A <i>m</i> -xilol foszforesszenciájának mértéke különböző hullámhosszokon	56
19.	A <i>p</i> -xilol foszforesszenciájának mértéke különböző hullámhosszokon	57