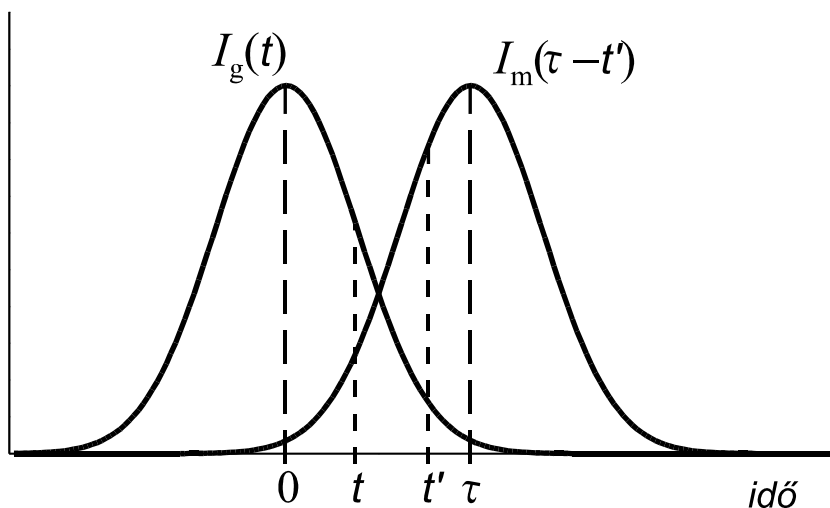


Femtosekundum időfelbontású kinetikai mérések direkt dekonvolúciója

Kiegészítő anyagok

2. Femtokémiai mérések detektált jelének kialakulása

Az igazán érdekes – valós idejű detektálási módszerekkel nem mérhető – ultragyors reakciók lejátszódásához szükséges idő olyan rövid, hogy ahhoz képest az impulzusok hossza nem elhanyagolható, sőt, gyakran azzal összemérhető. Másképpen fogalmazva ez azt jelenti, hogy mind a gerjesztő, mind a mérő impulzus szélességének megfelelő idő alatt a tanulmányozott reakció elég jelentős mértékben előrehalad. Ilyenkor figyelembe kell venni, hogy a reakciót nem pillanatszerűen indítja a gerjesztőimpulzus, hanem a szélességének megfelelő időintervallumban állandóan indulhat a reakció, és hasonlóképpen a detektálás sem pillanatszerű. A detektált jel kvantitatív értelmezésének részleteit az alábbi ábra jelöléseinek felhasználásával abszorpciós detektálás esetére mutatjuk be.



Induljunk ki a fényabszorpciót leíró Lambert-Beer törvényből:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl} = I_0 \cdot e^{-\ln 10 \epsilon cl} \quad (1)$$

A képletekben I_0 a detektálás irányában beeső, I pedig ugyanebben az irányban kilépő fényintenzitás, ϵ a dekadikus moláris abszorpciós együttható, c az abszorbeáló anyag koncentrációja, l pedig a fény optikai úthossza az abszorbeáló anyagban. Ha az ϵcl kitevő megfelelően kicsi, akkor az 1 kifejezés

$$I \cong I_0 (1 - \ln 10 \epsilon cl - 1/2 (\ln 10 \epsilon cl)^2 - \dots) \quad (2)$$

Taylor-sorában elegendő az elsőfokú tagig elmenni. Ahhoz, hogy ennek egyszerűsítő következményeit ki lehessen használni, célszerűen a ΔOD -vel jelölt abszorbancia-különbséget szokás detektálni, amit gyakran *differentiális optikai denzitásnak*, vagy *tranziens abszorbanciának* neveznek:

$$\Delta OD = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - 10^{-\epsilon cl} \quad (3)$$

Ez a sorfejtésből csak az elsőfokú tagot figyelembe véve a

$$\Delta OD \cong 1 - (1 - \ln 10 \varepsilon c l) = \ln 10 \varepsilon c l \quad (4)$$

alakban írható fel. Az egzakt 3 exponenciális és a közelítő 4 lineáris kifejezés értékei között az eltérés $\Delta OD \cong 0,1$ esetén még csak mintegy 0,5%, az 1%-ot $\Delta OD \cong 0,15$ -nál éri el, 0,01-0,05 abszorbanca-különbség tartományban pedig 0,15% alatt van. Ebben a tartományban tehát megfelelő a 3 lineáris közelítés.

Vizsgáljuk meg, hogyan alkalmazható ez ultragyors kémiai reakciók nyomonkövetésére. Ha a reagáló rendszerben a reakciót a fenti ábra $I_g(t)$ gerjesztő impulzusával indítjuk, a mérést pedig a gerjesztő impulzust τ idő múlva követő $I_m^0(\tau - t')$ fényimpulzussal mérjük, akkor a t időpillanatban indított reakció t' időpillanatban elképzelt detektálásakor – azaz $t' - t$ reakcióidő múltán – a reakciótermékek okozta fénygyengítés

$$I_{\text{inst}}(\tau, t, t') = I_m^0(\tau - t') \cdot 10^{-\varepsilon c l} \quad (5)$$

A lineáris közelítés alkalmazásával ez átírható az

$$I_{\text{inst}}(\tau, t, t') = I_m^0(\tau - t')(1 - \ln 10 \varepsilon c l) \quad (6)$$

alakba, amivel kifejezhető a megfelelő ΔOD :

$$\Delta OD_{\text{inst}}(\tau, t, t') = \frac{I_m^0(\tau - t') - I_m^0(\tau - t')(1 - \ln 10 \varepsilon c l)}{I_m^0(\tau - t')} \quad (7)$$

ami éppen $\ln 10 \varepsilon c l$ eredményt ad. Az $I_m^0(\tau - t')$ azonban időfüggő, ezért a különböző t' időpillanatokban az $I_m^0(\tau - t'_1) / I_m^0(\tau - t'_2)$ aránynak megfelelő súllyal detektálható a ΔOD_{inst} mennyiség. Osszuk el az $I_m^0(\tau - t')$ függvényt annak $-\infty$ és $+\infty$ között számított integráljával. Az így kapott $I_m(\tau - t')$ függvényre teljesül az

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_m(\tau - t') dt' = 1 \quad (8)$$

feltétel, tehát az $I_m(\tau - t')$ egyre normált, ezért függvény kezelhető úgy, mint a detektálás valószínűségi sűrűségfüggvénye adott t' időpillanatban. Ennek segítségével felírhatjuk az $I_g(t)$ gerjesztőimpulzus által t' időpillanatban generált kiindulási anyagokból kialakuló reakcióegyben a teljes mérőimpulzus ideje alatt integrált ΔOD értéket:

$$\Delta OD(\tau, t) = \ln 10 \int_{-\infty}^{\infty} I_m(\tau - t') \varepsilon c (t' - t) I dt' \quad (9)$$

A fenti egyenletben tehát az $I_m(\tau - t')$ függvény már *nem fényerőt* jelent, hanem a fényerő időbeli eloszlásának *valószínűségi sűrűségfüggvényét*. (Mivel a fényerő maga a 7 egyenletben úgyis kiesik, ezért annak abszolút értékére nincs is szükség.)

A fentiekhez hasonlóan vehetjük figyelembe a gerjesztés hatékonyságának időbeli eloszlását is. Ha az $I_g(t)$ függvényt is 1-re normált valószínűségi sűrűségfüggvénynek tekintjük, akkor a teljes gerjesztő impulzus hatására keletkező $c(t')$ koncentráció t' időpillanatban a

$$c(t') = \int_{-\infty}^{t'} I_g(t) c(t' - t) dt \quad (10)$$

integrállal számítható. Ez azonban valószínűségszámítási értelemben nem jól kezelhető kifejezés. Ehelyett használhatjuk az azonos eredményt adó

$$c(t') = \int_{-\infty}^{\infty} I_g(t) c(t' - t) dt \quad (11)$$

kifejezést, amelyben a $c(t' - t)$ függvényt úgy értelmezzük, hogy annak értéke $t > t'$ esetén azonosan zérus (ami ettől függetlenül is a függvény korrekt értelmezése a reakciókinetikában, hiszen negatív reakcióidőkre a $t = 0$ időpillanatban induló reakció okozta *változás* zérus). Ez a kifejezés egyúttal matematikailag is könnyebben kezelhető, mivel a 9 és 11 egyenletek kombinálásával kapott

$$\Delta OD(\tau) = \ln 10 \int_{-\infty}^{\infty} I_m(\tau - t') \int_{-\infty}^{\infty} I_g(t) \varepsilon c(t' - t) l dt dt' \quad (12)$$

szerkezetű integrálok könnyen átfogalmazhatók a *konvolúció* felhasználásával. A definíció szerint f és g függvények konvolúciója:

$$f \otimes g = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) g(\tau - t) dt \quad (13)$$

Hasonlóképpen definiálható g és h függvények korrelációja is:

$$\text{corr}(g, h) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau + t) h(t) dt \quad (14)$$

Ez utóbbi felírható konvolúciós integrálként is, ha a g függvény időtengelyét megfordítjuk. A fordított időtengelyű \tilde{g} függvényt beírva

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\tau + t) h(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{g}(\tau - t) h(t) dt = \tilde{g} \otimes h \quad (15)$$

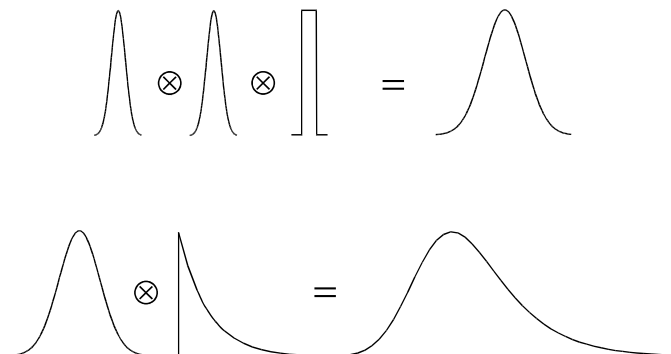
A fentiek figyelembevételével a 12 egyenletről kiindulva kihasználjuk az integrálás sorrendjének felcserélhetőségét (vagy a megfelelő konvolúciók kommutativitását és asszociativitását), így azt az alábbi alakban is írhatjuk:

$$\Delta OD(\tau) = \left[\text{corr}(I_m, I_g) \right] \otimes (\varepsilon c l) \quad (16)$$

Szövegesen ezt úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a detektált differenciális optikai denzitás a gerjesztő és mérő impulzus korrelációjának konvolúciója az $\varepsilon c l$ pillanatnyi differenciális optikai denzitással. Ez utóbbi az a ΔOD függvény, amit egy egyszerű, konvolúció nélküli kísérletben mérhetnénk a reakcióidő függvényében. Megjegyzendő, hogy ha nem egyetlen abszorbeáló anyag van a reakcióelegyenben, aminek koncentrációja a reakció során változik, akkor az $\varepsilon c l$ helyén egyszerűen a megfelelő függvények összege, $\sum \varepsilon_i c_i l$ szerepel. Ebben a függvényben tehát – eltekintve az ismert l optikai úthossztól – az ε_i moláris abszorpciós együtthatók, illetve a koncentrációváltozást leíró $c_i(t)$ függvények szorzata szerepel. Ezt az összeget nevezzük a továbbiakban *kinetikai válaszfüggvénynek*. A konvolúcióban szereplő másik függvény a két impulzus korrelációja, amely kísérletileg meghatározható – legalábbis abban az esetben, ha a két impulzus hullámhossza megegyezik.

A kinetikai gyakorlatban a két impulzus hullámhossza csak igen ritkán egyezik meg, hiszen egy adott reakciót általában egyetlen alkalmas (szelektív) gerjesztő hullámhosszúságú fényrel érdemes indítani, de a spektrális információk érdekében minél több különböző hullámhosszon kell detektálni a tranziens differenciális optikai denzitást. Ebben az esetben a két impulzus korrelációját még kiszélesíti a törésmutató diszperziójából a két hullámhosszon az adott közegben a fény

terjedési sebességében adódó különbség hatása. (Ez 5 mm-es, vizet tartalmazó küvettában 100 fs impulzusszélesség esetén akár további 100 fs-mal szélesítheti a két impulzus korrelációját.) Az így kialakuló, a fénysebesség-különbség hatását is magában foglaló korrelációs függvényt nevezzük *effektív impulzusnak*. Ennek alakja általában megegyezik a kísérletileg meghatározható korrelációfüggvény alakjával, csak az előbb említett hullámhossz-különbség miatt annál szélesebb. A detektált jel konvolúciós természetét az alábbi ábrán grafikusán szemléltetjük.



A kétimpulzusos módszerrel detektált kinetikai görbe kialakulásának szemléltetése. Felül: az effektív impulzus a gerjesztő és mérő impulzusok, valamint a csoportsebesség-diszperziót leíró négyzetfüggvény konvolúciója. Alul: a detektált görbe az effektív impulzus és a kinetikai válaszfüggvény konvolúciója.

Az ultragyors lézerfotolízis során az előbbieken túlmenően felléphet még egy „komplikáció”. Az alkalmazott igen nagy fényteljesítmény sűrűségek ($\sim 10^{12}$ W/cm²) következtében gyakran előfordul *többfoton-abszorpció*. Ilyenkor egy adott molekula egyszerre több foton is abszorbeál. Ennek következménye többek között az is, hogy a gerjesztés határfoka nem az $I_g(t)$ függvénnyel, hanem annak valamely $[I_g(t)]^n$ hatványával írható le. Ideális esetben ez a kitevő megegyezik az egyszerre abszorbeált fotonok számával, de $n > 2$ esetén általában annál kisebb. A kitevő pontos értéke kísérletileg a fényintenzitás változtatásával meghatározható. Többfoton-abszorpció esetén tehát a 16 egyenletben a megfelelő kitevőjű gerjesztő intenzitás konvolúciójával keletkezik az effektív impulzus.

A fentiekben abszorpciós detektálás esetére mutattuk be az ultragyors kétimpulzusos jel kialakulását. Ha nem abszorbcanciát, hanem lézerindukált fluoreszcenciát (LIF) detektálnak, akkor a leírás lényegében ugyanolyan eredményt ad. Az LIF-jel úgy jön létre, hogy a kiváltó lézerefény először abszorbeálódik, majd az ily módon gerjesztett molekula fluoreszkál. Két vagy többatomos molekulák, ill. gyökök esetén a kibocsátott fluoreszcencia általában más hullámhosszú, mint az elnyelt fény. Ilyenkor a beeső fénytől eltérő irányban detektált fluoreszcenciából jól kiszűrhető a szórt gerjesztő fény, így a módszer nagyon érzékennyé tehető. Összefoglalva, a LIF-jel intenzitása arányos az elnyelt gerjesztő fény intenzitásával, tehát a fenti számítás ugyanúgy érvényes, azzal a különbséggel, hogy a detektált intenzitás emisszió, azaz a reakció hatására az intenzitás mindig növekszik, míg abszorpciós mérés esetén gyakran csökken. Megjegyezzük még, hogy míg az abszorbcancia mérése – abban az esetben, ha az abszorbeáló molekula moláris abszorpciós együtthatója más mérésekből ismert – alkalmas abszolút koncentrációk meghatározására, addig ez a LIF-módszer esetén csak kalibrációval lehetséges. A gyakorlatban azonban az ultragyors abszorbcanciamérések is csak relatív koncentrációmeghatározást tesznek lehetővé, mivel a pikoszekundumnál rövidebb ideig élő anyagfajták moláris abszorpciós együtthatója a szokásos módszerekkel nem meghatározható. Vannak olyan ultragyors reakciók, amelyeknek terméke hosszú élettartamú (legalább 10 ps körüli), ezek kinetikai görbéiben a hosszú idő után állandósult termék koncentráció lehetőségét nyújt a termék ismert moláris abszorpciós együtthatójához történő kalibrálásra.