

Kutatási eredmények

OTKA szám: 60086, futamidő: 2006. február 1 - 2011. január 31.

Fotonindukált elektrontranszport spektroszkópai vizsgálata adatkezelési és orvosi alkalmazásokhoz

Témavezető: Corradi Gábor

A kutatások a szerződésben kijelölt irányokban, széleskörű nemzetközi és részben hazai együttműködésben folytak. Fő partnereink az eredeti tervek szerint az Osnabrückeri (I.1.d, II.2 és III. téma). Tartui (II.2), Pármai (I.1.b és II.3), és Paderborni Egyetem (II.1) kutatói voltak. Ezen kívül esetenként a Bécsi Egyetem (Universität Wien, I.1.b és I.3), a Metzi Egyetem/Supélec (I.1.a) és a granadai Földtudományok Andalúz Intézetének (I.1.b) kutatóival is együttműködtünk. A tartui kapcsolat fenntartását, melynek révén a hamburgi HASYLAB szinkrotronján is kaptunk mérésidőt, az MTA–Észt TA együttműködés keretében 2004-2012 években futó 3-3 éves témák tették lehetővé; az olasz együttműködésünk 2004-7. között a TÉT keretében folyt. Az Osnabrückeri Egyetemmel a korábbi kapcsolatokon kívül a 2010-11. években MÖB-DAAD együttműködés is összeköt, míg a Metzi Egyetemmel jelenleg is fennálló bilaterális szerződésünk van. A kutatásokban hazai partnerként a SOTE Biofizikai és Sugárbiológiai Intézete (III.) és az MTA Geokémiai Kutatóintézete (I.2) volt segítségünkre.

A niobátokon végzett kísérletekbe két PhD hallgatót vontunk be a tervezett egy helyett, 2007-2009. folyamán Dravec Gabriellát és 2007-2008-ban Hajdara Ivettet, akik ezután szülési szabadságra mentek. Ezen kívül 2007-ben terven felül Mandula Gábor tudományos munkatársunk fotorefraktív mérések terén szerzett tapasztalatait is hasznosítottuk.

2009-ben a szerződést az OTKA Bizottság kérelmünkre még egy – ötödik – évre meghosszabbította, lehetővé téve ezzel a szakmai és anyagi lehetőségek racionálisabb kihasználását.

A kutatások célja fény hatására nanométeres skálán lejátszódó töltésátviteli folyamatok vizsgálata volt három, ígéretes tulajdonságokkal rendelkező anyagcsoporton.

I. Fotorefraktív nem-lineáris optikai oxidkristályok

I.1. Lítium niobát (LiNbO₃) egykristályok

I.1.a. Elektroncsapdák beépülése, kristályminősítés

A LiNbO₃ kristályokban az alapvető elektron- és lyukcsapdák szerepét az alig elkerülhető Li hiány miatt fellépő intrinsic hibahelyek játsszák, és ehhez járulnak a vegyértéküket a rácsban változtatni képes szennyező illetve adalék-ionok. Ezért célszerű volt a kutatást nagytisztaságú

sztoichiometrikus illetve közel sztoichiometrikus LiNbO_3 kristályok előállításával kezdeni, melyekben a töltéshordozók kis-polaronokként ugrálva lényegében szabadon képesek mozogni a Nb illetve az O alrácban. Erre a célra a korábban bevált flux módszert alkalmaztuk, olvadék-oldószernek különböző alkáli fémoxidokat használva. Míg a K_2O fluxból állandó sztoichiometriájú, a Li/Nb/K bemérési arányok megfelelő megválasztásával akár Li/Nb=1:1 összetételű K-mentes kristályok is húzhatók, a Na_2O , Rb_2O vagy Cs_2O flux alkalmazásával nyert kristályok összetétele nem állandó [1]. A kristályminták tulajdonságait röntgendiffrakcióval, DSC analízissel, UV-IR abszorpciós és Raman mérésekkel minősítettük. Az összetételt az UV abszorpciós él pozíciójából és/vagy a levegőből beépült OH^- ionok infravörös vibrációs rezgési sávjainak amplitúdó-arányaiból határoztuk meg. A Na_2O flux esetében egyes Raman módusok frekvenciájának eltolódása vagy a módus kiszélesedése arra mutatott, hogy a Na a kristályba is beépül, mégpedig nagy valószínűséggel a Li rácshelyre [2].

Az intrinsic hibák között a legmélyebb elektroncsapdaként működő, Li rácshelyre beépülő Nb ionok (antisite Nb_{Li} centrumok) koncentrációja akár nullára is csökkenthető megfelelő mennyiségű Mg adalékolásával (fotorefrakciós küszöb). Megmutattuk, hogy egyes transzverzális és longitudinális Raman alaplómódusok szélessége különböző módon függ az antisite-ek és az adalék koncentrációjától, és ennek alapján mind a Nb_{Li} centrumok, mind pedig a Mg-ionok koncentrációja meghatározható a Raman spektrumból. Hasonló eredményeket szolgáltatott a 740 cm^{-1} és 900 cm^{-1} -nél fellépő, antisite Nb_{Li} centrumokhoz köthető járulékos Raman sávok integrális intenzitásának analízise is. A Raman spektrumon kívül az UV abszorpciós él helyzetének mérése is ahhoz a felismeréshez vezetett, hogy a Mg^{2+} ionok beépülése változik a küszöbkoncentrációnál: míg alatta csak Li rácshelyre történik, felette megkezdődik a Nb rácshelyre való beépülés, és ezzel új, sekély elektroncsapdák megjelenése [3].

1.1.b. Protonok beépülése és kinetikája

Eddig is ismeretes volt, hogy a Li/Nb arányt a sztoichiometrikushoz közeli tartományban többek között a szinte mindig jelenlevő OH^- ionok infravörös abszorpciós spektruma alapján lehet meghatározni, ugyanis a lítiumvakanciákkal társult OH^- ionok nyújtási rezgési átmenete jól mérhetően el van tolódva a sztoichiometrikus kristályban megfigyelhető OH^- ionok átmenetéhez képest. Korábbi méréseinket a szobahőmérsékleten több hónapos időállandóval rendelkező, protondiffúzióval járó folyamatok vizsgálatával egészítettük ki. Ezzel lehetővé vált, hogy mind a frissen növesztett/hőkezelt, mind pedig a hosszabban pihentetett kristályok Li/Nb összetételét meghatározzuk az infravörös spektrum mérése alapján [4].

LiNbO_3 -ban az OH^- ionok döntő szerepet játszanak a hologramok rögzítésében. Jelenlétük érzékenyen befolyásolja a holografikus szórást, illetve annak időbeli lefolyását $80\text{ }^\circ\text{C}$ felett, ahol a protonok mozgékonyasága már jelentős. Megmutattuk, hogy a hologramok lecsengési idejéből meghatározható a minta hidrogéntartalma [5]. Különösen jól alkalmazható a módszer alacsony hidrogénkoncentrációk esetén. Az OH^- ionok illetve protonok kinetikájának vizsgálatát küszöb feletti Mg adalékot tartalmazó kristálymintákra is kiterjesztettük, ahol $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ típusú komplexek képezik a mélyebb protoncsapdákat, ahonnan a hőmérséklet növelésével a protonok egyre inkább ugyanúgy a lítiumvakanciák melletti oxigén-rácshelyekhez vándorolnak, mint a fotorefraktív küszöb alatti kristályokban alacsonyabb hőmérsékleten. Az infravörös abszorpció hőmérsékletfüggéséből megállapítottuk, hogy a komplexeken befogódott OH^- ionok energiája $0,25\text{ eV}$ -tal kisebb, mint a lítiumvakanciával társultaké [6]. Megkezdjük a protonbeépülés tisztán elméleti modellezését is – egyelőre közel-sztöchimometrikus LiNbO_3 -ban [7].

I.1.c. Ritka földfém adalékok beépülése

Lézeralkalmazásokban a ritka földfémek gyakran játsszák az aktív adalék szerepét. Az Yb^{3+} ion infravörös abszorpciós és emissziós átmeneteit sztöchiometrikus $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}$ egykristályban vizsgáltuk, és azokat keskenyebbnek találtuk, mint a kongruens $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}$ és $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}:\text{Mg}$ irodalomban vizsgált esetében, ami a sztöchiometrikus kristály tökéletesebb szerkezetére utal. Ugyanakkor az átmenetek pozíciója változatlan volt [8].

Periodikus ferroelektromos doménszerkezetek kialakulását figyeltük meg Mg-mal és Y-mal kettősen adalékolt, nem-centrális forgástengelyű Czochralski módszerrel az optikai tengelyre merőleges X vagy 148°Y irányban növesztett kongruens összetételű LiNbO_3 kristályokban (periodically poled LiNbO_3 – PPLN). Megmutattuk, hogy a maratott kristályokon Z(YY)Z visszaszórás geometriában megfigyelt, 610 cm^{-1} -nél fellépő $\text{E}(\text{TO}_9)$ Raman sáv – mely a szomszédos intenzívebb $\text{E}(\text{TO}_8)$ Raman sáv kiszélesedését okozza – a kristály felületén a doménhatárok miatt kialakuló periodikus lépcsős formákkal kapcsolatos [9]. A periodikus doménstruktúra a kvázi-fázisillesztés révén nemlineáris és integrált optikai alkalmazások hosszú sorát teszi lehetővé.

I.1.d. Lézerindukált tranziens abszorpció vizsgálata

A különböző LiNbO_3 rendszereken az Osnabrücker Egyetemen végzett lézerindukált tranziens abszorpciós mérések részletes információt adtak a különböző, kis-polaron típusú töltéshordozók (O^- lyuk-polaronok, $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ típusú szabad és $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ -ként lokalizált elektron-polaronok, valamint az utóbbi kettő kötött állapotaként képződött bipolaronok) keletkezéséről és kinetikájáról. Az elektron-lyuk polaron-párok gyors létrehozásához 8 ns-os zöld lézerimpulzusokat használtunk a $0\text{-}1400\text{ GW/m}^2$ intenzitás-tartományban (kétfotonos folyamatok), míg az abszorpció változását kis intenzitású lézernyalábokkal három, a várt abszorpciós maximumoknak lényegében megfelelő hullámhosszon követtük az idő függvényében. A vizsgálatok egy részét vákuumban, magas hőmérsékleten redukált kristálymintákon végeztük el, melyekben már a lézerimpulzus áthaladása előtt is nagy számban találhatóak voltak csapdába esett elektron-polaronok.

Kongruens ($\text{Li}/\text{Nb}=0,945$) összetételű LiNbO_3 és küszöb alatti $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ egykristályokban a keletkező elektron- és lyuk-polaronok élettartama ms nagyságrendűnek adódott, azonban kevéssel a küszöb feletti koncentrációjú ($\sim 6\text{ mol}\%$) Mg adalék jelenlétében a rekombinációs idő 2-3 nagyságrenddel csökkent. A lefutási idők mind az O^- polaronok $\sim 500\text{ nm}$ -nél található sávjában, mind a $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ $\sim 760\text{ nm}$ -nél, illetve – küszöb felett – a $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ $\sim 1250\text{ nm}$ -nél található sávjában mérhetőek voltak [10]. A fotorefraktív küszöb fölötti koncentrációjú Mg adalék esetében a mérések közvetlenül bizonyítják, hogy a Mg adalék kiküszöböli a $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ antisite hibákat, melyeken a szabad elektron-polaronok egyébként csapdába esnének, sugársérülésként ható $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ fényszóró centrumokat alkotva. A szabad polaronok ezáltal kizárólagossá váló szerepe megmagyarázza a sajátvezetés növekedését és a fotorefraktív effektus lecsökkenését a Mg koncentrációs küszöbnél.

A vizsgálatokat vákuumban magas hőmérsékleten termokémiailag redukált kongruens LiNbO_3 -ban is elvégeztük. Az utóbbi esetben a fölös elektronok eleve stabil $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ - $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ bipolaronokat alkotnak, melyek szintén $\sim 500\text{ nm}$ -nél abszorbeálnak (véletlen egybeesés az O^- abszorpciójával). A bipolaronok az 530 nm -es lézerimpulzus hatására disszociálnak, majd a szabad polaron is $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ polaront alkot csapdázás révén. Mivel az eddig leírt három esetben mindig csak két-két féle polaron keletkezett, a különböző kristályok abszorpciójában a lézerimpulzus hatására fellépő kezdeti amplitúdó-változásokból meghatározható volt a különböző polaronok relatív abszorpciós hatáskeresztmetszete (oszillátor-ereje).

Felhasználva a Nb_{Li}^{4+} korábbi, EPR+optikai kombinált mérésekből ismert abszorpciós hatáskereszt-metszetét, az abszolút abszorpciós hatáskeresztmetszetek – és esetenként a konkrét polaron-koncentrációk – a többi polaronfajtára is külön-külön meghatározhatók voltak, amivel a $LiNbO_3$ irodalom régi adósságát sikerült törleszteni [11]. Ezek az adatok döntő jelentőségűek a holográfiás, illetve a fotorefrakciót kiküszöbölni igyekvő nemlineáris optikai lézeres alkalmazások szempontjából.

A lézerindukált tranziens abszorpció mérését periodikus doménszerkezetet tartalmazó, kongruens összetételű $LiNbO_3:Y$ kristályokra (PPLN) is kiterjesztettük. A redukált kristálymintákon kapott eredmények jellegzetesen különböznek a hasonlóan kezelt, de monodomén $LiNbO_3:Y$ esetében kapottaktól. A redukált monodomén kristályban csak az elektron-polaronok kissé megnőtt élettartama volt megfigyelhető a redukált $LiNbO_3$ esetéhez képest, amit az okozott, hogy a Li helyre beépülő Y miatt csökkent a Nb_{Li} csapdák száma. A PPLN kristályokat redukált állapotban vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a pumpáló lézerimpulzus először – a redukált monodomén $LiNbO_3:Y$ vagy $LiNbO_3$ -hoz hasonlóan – lecsökkenti a bipolaronok koncentrációját, tranziens átlátszóságot hozva létre az ~500 nm tartományban, ugyanakkor PPLN-ben e komponens mellett egy kissé rövidebb időállandóval növekvő lyuk-polaron komponens is fellép ugyanebben a hulláhhossz-tartományban, ellentétes irányú kilengést okozva a tranziens abszorpcióban [12]. Ezt az okozza, hogy a PPLN kristályban alig redukálódó rétegek is vannak, hiszen a redukció hatása is periodikus, követve az Y adalék és az antisite csapdák váltakozó beépülésének periodusát. Ezt pumpálatlan redukált PPLN kristályban közvetlenül is megfigyeltük: a bipolaronok (nem-tranziens) abszorpciója 23,5 mikrométeres periódussal egy nagyságrendnyi oszcillációt mutat, ami térbeli szkenneléssel könnyen kimutatható volt (megjegyzendő, hogy a váltakozó beépülések során spontán fellépő ferroelektromos domének eloszlása ezekhez képest negyed periódusnyi eltolódásban van). Megállapítottuk, hogy a redukált PPLN-ben megfigyelt lyukpolaron komponens a gyakorlatilag redukálatlan rétegekben lépett fel. Mindezt megerősítette a két komponens különböző függése a lézerimpulzus intenzitásától, tekintve, hogy a bipolaron disszociáció egyfotonos, míg az elektron-lyuk párkeltés kétfotonos folyamat. A zöldeskék tartományban végzett méréseket megerősítette a Nb_{Li}^{4+} elektron-polaronok vörös tartományban megfigyelt keletkezése, két, de ezúttal azonos előjelű komponenssel PPLN-ben, a már ismert időállandókkal. Érdekes körülmény, hogy a második tranziens komponens megjelenése nagyon hasonló azokhoz az esetekhez, mikor a kristályban egy további típusú elektroncsapda van, mint például a Fe^{3+} ionok a vassal adalékolt $LiNbO_3:Fe$ kristályban. Ez arra figyelmeztet, hogy a hasonló tranziens vizsgálatokban egy csapda inhomogén eloszlása is eredményezhet kétkomponensű viselkedést, nemcsak több csapda jelenléte homogén eloszlásban.

1.2. Kálium-lítium niobát ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$, KLN) rendszerek

A KLN wolfrám-bronz típusú rácsszerkezettel rendelkezik, melyben a $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ sztöchiometrikus arány feletti Nb ionok Li rácshelyeket is betölthetnek a $LiNbO_3$ esetéhez hasonlóan, elektroncsapdákat alkotva. Különböző összetételű KLN kerámiák vizsgálatával megállapítottuk a fázisdiagramon a ferroelektromos fázis határait, valamint a rácállandók, a sűrűség és a Curie hőmérséklet függését a többlet Nb részarányától [13]. Hasonló összetételű olvadákokból növesztett egykristályokon végzett mérésekkel megállapítottuk, hogy az UV abszorpciós él, az IR abszorpciós sávok, és a Raman sávok paraméterei szintén érzékenyen függenek a kationok, elsősorban a Nb kristálybeli koncentrációjától [14,15], így hasonló mérésekkel a KLN rendszerek összetétele jellemezhető.

Rögzített növesztési olvadékarányok mellett megvizsgáltuk két alkáli fém adalék, a Na és a Cs hatását a kristály paramétereire. Míg a Na a Curie hőmérsékletet csökkenti, az UV abszorpciós élét és a 640cm^{-1} -es Raman-sávot a hosszabb hullámhosszak felé tolja, az utóbbit és az OH^- rezgési sáv(ok)at pedig kiszélesíti, addig a Cs adalék hatása ellenkező tendenciát mutat. Mindezek azt mutatják, hogy a Na adalék elősegíti az Nb_{Li} antisite-ek beépülését, torzítva a kristályrácsot, viszont a Cs – várhatóan betöltetlen K helyekre beépülve – a töltéskompenzáció révén csökkenti a Nb_{Li} antisite-ek számát, javítva a kristály minőségét [16].

1.3. Adalékolt terbium gallium gránát ($\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, TGG)

Ce-mal és Ca-mal kettősen adalékolt TGG-ben köbös szerkezete ellenére fotorefraktív effektust figyeltek meg. Korábban a 420 nm-es abszorpciós sávot $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ átmenethez rendelték, azonban részletes kinetikai vizsgálataink azt bizonyítják, hogy $\text{Tb}^{4+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ töltésváltozásról van szó, ami azért lehetséges, mert az adalékok perturbálják az adott Tb rácshelyet. Az új hozzárendelés alapján az irodalomban korábban közölt elektronspin-rezonancia (EPR) illetve optikailag detektált EPR eredmények is átértelmezendők [17].

II. Szcintillátor és doziméter anyagok

II.1. Ritka földfémmel adalékolt bárium halidok

Eu^{2+} vagy Ce^{3+} ionokkal adalékolt BaCl_2 , BaBr_2 és BaI_2 egykristályokat foto- és röntgen-lumineszcencia, valamint röntgenbesugárzást követően fotostimulált lumineszcencia (PSL) segítségével jellemeztünk. Mind a röntgen-szcintillációs, mind a PSL hatásfok tekintetében a $\text{BaBr}_2:\text{Ce}^{3+}$ bizonyult a legjobb anyagnak. Tekintve, hogy hasonló ortorombos BaBr_2 fázisok nanokristályos zárványokként ritka földfémmel adalékolt fluoro-bromocirkonát üvegkerámiákban is fellépnek, és ott lumineszcenciájuk döntő szerepet játszik, javasoljuk az utóbbi kerámiák röntgenkép-tároló foszforként való alkalmazását. Összehasonlítva polikristályos $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ -ral, a jelenleg kereskedelmileg is forgalmazott röntgenkép-tároló foszforral, a javasolt üvegkerámiákban kissé csökkent érzékenység mellett az üvegfázis csökkent fényszórása miatt jobb térbeli felbontás érhető el [18].

II.2. Cu- és Ag centrumok lítium tetraborát ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LTB) egykristályokban

A neutron-detektorként és szövet-ekvivalens termolumineszcens doziméterként kiválóan alkalmazható, többnyire polikristályos LTB rendszerek leghatásosabb aktivátorai a Cu és Ag adalékok. Ezek töltésállapotainak és a töltésátviteli folyamatok részletes jellemzéséhez Cu-val vagy/és Ag-vel egyszeresen illetve kettősen adalékolt LTB egykristályokat állítottunk elő Czochralski módszerrel. A különböző centrumok beépülését és átmeneteiket EPR-rel, optikai abszorpciós valamint időfelbontott lumineszcencia-spektroszkópiával jellemeztük, az utóbbiakhoz szinkrotron-sugárzást illetve Xe villanófényt használva [19-21].

Megállapítottuk, hogy a paramágneses Cu^{2+} ion a C_1 szimmetriájú Li rácshelyre épül be a rácshely és környezetének jelentős relaxációja mellett, és nem rendelkezik optikai átmenetekkel 20 eV alatt [19]. Az egyszeresen töltött Cu^+ viszont csak optikai módszerekkel volt jellemezhető: $3d^94s \rightarrow 3d^{10}$ típusú 5.35 eV-os emissziója az (5 ± 0.25) eV illetve (7 ± 0.25) eV energiatartományokba eső UV fotonokkal gerjeszthető, mely sávok a $3d^{10} \rightarrow 3d^94s$ illetve a $3d^{10} \rightarrow 3d^94p$ típusú átmeneteknek felelnek meg. Az emisszió 6 K alatt két, különböző időállandójú komponensre bomlik, ami azzal magyarázható, hogy ennél magasabb

hőmérsékleten a Cu^+ centrum C_2 szimmetriájú intersticiális pozíciót foglal el, míg 6K alatt a rácsrezgésekkel való csatolás miatt ettől elmozdult (off-center) pozíciók alkotnak alagutazó alap- és gerjesztett állapotot [19]. A Cu helyek variabilitása a Li alrác lágy (soft) jellegéből következik, ami egyúttal az egész LTB rács ionos polarizálhatóságát is okozza. Az aktivátor töltésváltozása tehát jelentős Li-alrác relaxációval jár együtt [20]. A Cu^+ -val összehasonlítva az analóg elektron-konfigurációval rendelkező Ag^+ optikai átmenetei valamivel nagyobb energiánál vannak, de egymást is átfedik, ami az Ag^+ emissziójának gyorsabb lecsengéséhez vezet. Az átfedések miatt kettős adalékolás esetén az emissziós hatások is megnövekednek [21]. A különböző LTB rendszerek termolumineszcenciás vizsgálata különböző sugárforrások igénybevételével jelenleg is folyamatban van.

II.3. Scheelite-típusú molibdátok (XMoO_4 , $X=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) és wolframátok (XWO_4 , $X=\text{Sr}, \text{Ba}$)

Különböző rácshibákhoz kapcsolódó hidroxidionok jelenlétét figyeltük meg nemlineáris optikai és szcintillációs alkalmazásokkal rendelkező scheelite-típusú egykristályokban. Értelmeztük az OH-rezgések anharmonicitását és részben aszimmetrikus abszorpciós sávjaik hőmérséklet- és polarizációfüggését [22].

III. Porfirin-származékok és fény hatása modell-membránokra

Fényérzékeny porfirin-származékok bevitelével a sejt fala és belső válaszfalai megtámadhatók, és ez a kezelni kívánt elváltozás (külső vagy belső felület közelében lévő daganatok, időskori makula-degeneráció, pikkelysömör, egyes gombás bőrbetegségek stb.) megvilágításával lokálisan vezérelhető – ez az u. n. fotodinamikus terápia alapfogalata. Kísérleteinkben a sejtfal modelljeként unilamelláris foszfolipid-membránokat (liposzómákat) használtunk, a lipidek egy részét nitroxidos spinjelzőkkel helyspecifikusan preparálva szénhidrogén-láncuk 5, 12, vagy 16-os pozíciójában. A liposzómákat vizes oldatban különböző porfirin-származékokkal inkubáltuk, majd megvilágítottuk, a spinjelzők állapotát EPR-rel követve. Megvilágítás hatására a porfirinek töltés- vagy energiáttranszfer révén passzíváltak a közelükben lévő spinjelzőt, azaz lokálisan hatottak a lipidekre is. Az EPR jelintenzitások különböző felezési idejéből következtettünk a porfirin beépülési helyére és a kölcsönhatás erősségére [23]. Argon atmoszférában végzett kísérletekkel megállapítottuk, hogy a folyamat nem elhanyagolható mértékben az oxigén jelenlététől is függ, ami arra mutatott, hogy az energiaátadás szinglett állapotú, rendkívül reaktív oxigén közvetítésével is folyik, igen kis hatótávolsággal [24].

Kétféle porfirin-származékkal foglalkoztunk szisztematikusan, ezek egyike egy pozitívan töltött metilpiridil csoportot, a másik pedig szimmetrikusan két ilyen csoportot tartalmazott. Az aszimmetrikus származék hatása általában gyengébb volt, és a lipid 5. pozíciójától a szénlánc végéig csökkenő tendenciát mutatott. A hatás erősebb volt a szimmetrikus származék esetében, ami különösen az 5. és 12. pozíció közelében volt észlelhető. Ez arra utal, hogy az előbbi a lipid fejcsoportja közelében épül be, míg a szimmetrikus valamivel mélyebben helyezkedik el a membránban, és ott potenciálisan nagyobb fotodinamikus hatást tud kifejteni [24].

Újabb kísérleteinkben a korábban használt semleges töltésű DPPC-DOPC lipidmembránokat negatívan töltött fejcsoportot is tartalmazó DPPC-DPPG-DOPC membránokkal hasonlítottuk össze a kétféle porfirinszármazék beépülése szempontjából. A membránba a fejcsoporttól a 12. pozícióba beépített nitroxidos spinjelzők mintegy 1%-os frakciója az EPR mérések szerint mindkét membrántípusnál nagy mozgékonytságot mutatott. A porfirin koncentráció növelése

mind a négyféle kombináció esetében elősegítette a mozgékony spinjelző frakció keletkezését, három kombináció esetében gyengén, míg a semleges membránnal inkubált aszimmetrikus porfirin esetében egy teljes nagyságrenddel kiemelkedő effektivitással. Az 5. vagy a 16. pozícióban beépített spinjelző esetén ilyen effektust gyakorlatilag nem észleltünk, a 16. pozíció esetében nyilván azért nem, mert itt maga a membrán is nagyon mozgékony (a lipidláncok vége a 18. pozíció). Ebből arra következtettünk, hogy az említett kombináció esetében a porfirin sokkal könnyebben fellazítja a membrán mélyszerkezetét [25].

Közlemények és előadások, a kutatások folytatása

A közlemények jegyzékében felsorolt 25 publikáció döntő többsége (22) online is hozzáférhető. Az eddig csak kivonatossan közölt eredményeket további 2 publikációban kívánjuk megjelentetni. Impakttal is rendelkező, eddig 14 folyóiratcikkünk *összimpaktja 28*, e közleményeinkre az eddigi összes hivatkozások száma 31, ebből a *független hivatkozások száma 23*. Az itt összefoglalt kutatási eredményeket főleg nemzetközi konferenciákon, 23 angol és 6 magyar nyelvű előadásban ismertettük, ezzel kapcsolatban az itt felsoroltakon kívül számos további, az eredmények előzetes leírását tartalmazó publikációink is megjelent, részben online (l. részjelentések).

Egy rokon témában a kutatások 2011-től a 83390 számú OTKA szerződés keretében fognak folytatódni.

Budapest, 2011. március 3.

Közlemények

1. Dravecz G; Péter Á; Polgár K; Kovács L: *Alkali metal oxide solvents in the growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystal*, J Cryst Growth 286: 334-337, 2006
[Teljes dokumentum»](#) OTKA nincs feltüntetve folyóiratcikk IF=1.810 IC=1+2ön
2. Dravecz G; Kovács L; Péter Á; Polgár K; Bourson P: *Raman and infrared spectroscopic characterization of LiNbO₃ crystals grown from alkali metal oxide solvents*, phys stat sol (c) 4: 1313-1316, 2007
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk
3. Lengyel K; Kovács L; Péter Á; Polgár K; Corradi G: *The effect of stoichiometry and Mg doping on the Raman spectra of LiNbO₃:Mg crystals*, Applied Physics B 87: 317-322, 2007
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=2.280 IC=4+1ön
4. Dravecz G; Kovács L: *Determination of the crystal composition from the OH vibrational spectrum in lithium niobate*, Applied Physics B 88: 305-307, 2007
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=2.280 IC=6+1ön
5. Mandula G; Ellabban MA; Fally M: *A method to determine H⁺ concentration in dehydrated iron doped lithium niobate using photorefractive beam fanning effect*, Ferroelectrics 352: 118-124 or 366-372, 2007
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=0.427

6. Lengyel K; Kovács L; Péter Á; Polgár K; Corradi G; Baraldi A; Capelletti R: *Thermal kinetics of OH ions in LiNbO₃:Mg crystals above the photorefractive threshold*, Appl Phys Lett 96, 191907/1-3, 2010
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=3.554
7. Lengyel K; Timon V; Hernandez-Laguna A; Szalay V; Kovács L: *Structure of OH- defects in LiNbO₃*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 15 012015/1-5, 2010
[Teljes dokumentum»](#) konferenciaticikk
8. Dravecz G; Szaller Zs; Kovács L: *Sztöchiometrikus LiNbO₃:Yb kristályok optikai spektroszkópiai tulajdonságai*, Kvantumelektronika 2008, 6th National Symposium on Quantum Electronics, P-23, 2008
konferenciakiadvány
9. Lengyel K; Szaller Zs; Péter Á; Polgár K; Kovács L: *Microscopic and Raman spectroscopic investigation of the domain structures in LiNbO₃:Y:Mg crystals*, Ferroelectrics 368: 3-11 or 241-249, 2008
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=0.562
10. Conradi D; Merschjann C; Schoke B; Imlau M; Corradi G; Polgár K: *Influence of Mg doping on the behaviour of polaronic light-induced absorption in LiNbO₃*, phys stat sol (RRL) 2: 284-286, 2008
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=2.147 IC=3+2ön
11. Merschjann C; Schoke B; Conradi D; Imlau M; Corradi G; Polgár K: *Absorption cross sections and number densities of electron and hole polarons in congruently melting LiNbO₃*, J Phys: Condens Matter 21: 015906/1-6, 2009
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=1.964 IC=0+2ön
12. Schoke B; Imlau M; Brüning H; Merschjann C; Corradi G; Polgár K; Naumova II: *Transient light-induced absorption in periodically poled lithium niobate: Small polaron hopping in the presence of a spatially modulated defect concentration*, Phys Rev B 81: 132301/1-4, 2010
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=3.475
13. Péter Á; Hajdara I; Lengyel K; Dravecz G; Kovács L; Tóth M: *Characterization of Potassium Lithium Niobate (KLN) Ceramic System*, Journal of Alloys and Compounds 463: 398-402, 2008
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=1.510 IC=1
14. Hajdara I; Lengyel K; Dravecz G; Kovács L; Péter Á; Polgár K: *Spectroscopic methods for the determination of the composition of potassium lithium niobate crystals*, phys stat sol (c) 4: 1321-1324, 2007
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk
15. Hajdara I; Lengyel K; Kovács L; Péter Á; Dravecz G; Szaller Zs: *Compositional dependence and structure of hydroxyl ion defects in ferroelectric potassium lithium niobate*, Ferroelectrics 369: 98-107, 2008
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=0.562
16. Hajdara I; Lengyel K; Péter Á; Dravecz G; Szaller Zs; Kovács L: *Alkáli fémekkel adalékolt kálium-lítium-niobát kristályok spektroszkópiai tulajdonságai*, Kvantumelektronika 2008, 6th National Symposium on Quantum Electronics, P-25, 2008
konferenciakiadvány
17. Dachraoui H; Rupp RA; Lengyel K; Ellabban MA; Fally M; Corradi G; Kovács L; Ackermann L: *Photochromism of doped terbium gallium garnet*, Phys Rev B 74: 144104/1-11, 2006
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=3.110 IC=6

18. Selling J; Corradi G; Secu M; Schweizer S: **Rare earth doped barium halide x-ray storage phosphors and scintillators**, pp. 415-418 in Proc. 8th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications, Alushta, Sept 19-23. Nat. Ac. Sci. Ukraine, Kharkov, 2006
konferenciakiadvány
19. Corradi G; Nagirnyi V; Kotlov A; Watterich A; Kirm M; Polgár K; Hofstaetter A; Meyer M: **Investigation of Cu doped Li₂B₄O₇ single crystals by EPR and time-resolved optical spectroscopy**, J Phys: Condens Matter 20, 025216/1-9, 2008
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=1.900
20. Corradi G; Nagirnyi V; Watterich A; Kotlov A; Polgár K: **Different incorporation of Cu⁺ and Cu²⁺ in lithium tetraborate single crystals**, J Phys: Conf Ser, 249, 012008/1-6, 2010
[Teljes dokumentum»](#) konferenciaticikk
21. Romet I, Corradi G. Feldbach E, Kotlov A, Nagirnyi V, Polgár K: **Impurity-related and recombination luminescence in lithium tetraborate doped with Cu and/or Ag**, 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Pécs, júl. 12-16, abstract 9.1, 2010
[Teljes dokumentum»](#) OTKA nincs feltüntetve absztrakt
22. Kovács L; Péter Á; Ivleva LI; Baraldi A; Capelletti R: **Hydroxyl ions in scheelite type molybdates and tungstates**, phys stat sol (c) 4: 856-859, 2007
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk
23. Voszka I; Budai M; Szabó Zs; Maillard P; Csík G; Gróf P: **Interaction of photosensitizers with liposomes containing unsaturated lipid**, Chem Phys Lipids 145: 63-71, 2007
[Teljes dokumentum»](#) folyóiratcikk IF=2.396 IC=2
24. Voszka I; Corradi G; Maillard P; Steinhoff H-J; Csík G: **Interaction of cationic porphyrins with neutral and negatively charged liposomes**, European Biophysics Journal 38 Suppl 1, abstract P620, S196, 2009
[Teljes dokumentum»](#) OTKA nincs feltüntetve absztrakt
25. Corradi G, Voszka I, Csík G, Steinhoff H-J: **Photodynamic effect in liposome-porphyrin systems investigated by EPR**, 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Pécs, júl. 12-16, abstract B17, 2010
[Teljes dokumentum»](#) OTKA nincs feltüntetve absztrakt