

# OLDÓSZEREK HATÁSA A TRIPAFLAVIN FÉNYELNYELÉSÉRE

Beck Iván és Várkonyi Zoltán

kémia-fizika ill. matematika-fizika szakos hallgatók

## KISÉRLETI FIZIKAI INTÉZET

Az oldószereknek az oldott anyagok fényelnyelésére gyakorolt hatásait, az általunk is alapulveit szempontok alapján az utóbbi időben számos közlemény foglalkozott, főleg Queslika alapvető munkája óta<sup>1-3</sup>. E munkákban a kísérleti és elméleti vonatkozásai és az idevonatkozó kvantitatív összefüggések részletes tárgyalása megtalálható. Most csak arra szorítunk, hogy ebben a vonatkozásban fontosabb gondolatokat érzékeltessük, és újként saját kísérleti munkánk eredményét mutassuk be.

A fényabszorpció, mint ismeretes, az atomokhoz ill. a molekulákhoz leglazábban kötött elektronoknak egy alacsonyabb kvantumállapotból valamilyen magasabb /nagyobb energiájú/ kvantumállapotba való átmenetével függ össze. Az átmenethez szükséges munkát, melynek során az elektron lényegében a pozitív atomtörzs ill. pozitív molekula-magok elektrosztatikus vonzóhatását győzi le, az átmenet során abszorbeált fény energiája fedezi. Ha a megengedett kvantumállapotok közötti energiakülönbség kicsiny, az elektronátmenethez tartozó elnyelt foton  $h\nu$  energiája is kicsiny, és az átmenethez tartozó abszorpciós sáv maximuma a kisebb frekvenciák tartományába esik, ha pedig az energiakülönbség a kvantumállapotok között nagy akkor az abszorpciós maximum a nagyobb frekvenciák tartományába jut. Ily módon a fényelnyelésből a molekula energiaállapotainak rendszerére lehet következtetni.

Az a munka azonban, amelyet az elektronnak a mag elektrosztatikus terében való mozgásakor végeznie kell, a molekula környezetének elektromos viszonyaitól is függ. Ha a molekula pl. gőz állapotból oldott állapotba kerül, s ezáltal

dielektrikumba ágyazódik be, az elektronokra a mag részéről ható Coulomb-féle vonzóerő az oldószer dielektromos állandójának növekedésekor csökken, s ezáltal a gőzállapokban adott abszorpciós átmenethez szükséges energia oldott állapotban kisebb lesz: az abszorpciós sáv oldatokban a hosszabb hullámok felé eltolódva jelenik meg. Ugyanez az oka annak a jelenségnek is, hogy egy adott anyag abszorpciós szinképének maximumai különböző oldószerekben az oldószer dielektromos állandójának növekedésével a hosszú hullámok felé tolódnak el.

Az oldószernek a fényelnyelésre gyakorolt hatása azonban nemcsak ilyen egyszerű lehet. Az oldószerhatás mindenképpen az oldószer és az oldott anyag kölcsönhatásaként jön létre, de ez a kölcsönhatás kétféleképpen nyilvánulhat meg. Előfordulhat egyfelől az, hogy az oldott molekula az oldószermolekulák közül egyesekkel lép szoros kölcsönhatásba /pl. kémiaiilag kötődik azokkal és komplexeket, asszociátumokat képez, hidrogén-híd kötések alakulhatnak ki, esetleg jelentős solvatáció áll elő/. Ebben az esetben a molekula fényelnyelése nagymértékben megváltozik, s az abszorpciós sávra gyakorolt oldószerhatás fizikai értelmezése már igen bonyolult lehet. Előfordulhat másfelől az, hogy az oldott molekula az oldószer egyes molekuláival nem lép kölcsönhatásba, hanem az oldószer összefüggő közeg szerepét tölti be, és ilyenkor a molekula fényelnyelése szempontjából csak ennek az összefüggő közegeknek a dielektromos sajátságait kell figyelembe venni. Ilyen esetekben az abszorpciós sávra gyakorolt oldószerhatás fizikai értelmezése viszonylag egyszerű, és a fent vázolt gondolatmenet egyfajta kvalitatív értelmezési lehetőséget nyújt.

Az abszorpciós szinkép maximumának az oldószer dielektromos állandójától való függését kvantitatíve a következő megoldás alapján állapíthatjuk meg. Ha  $F$  erősségű elektromos tér hat egy

molekulára, abban

$$\mu = \alpha F$$

indukált dipólmomentumot hoz létre, ahol  $\alpha$  a molekulára jellemző polarizálhatóság, amely szemléletesen, számértékileg az egységnyi térerősség által indukált dipólmomentumot jelenti, s ezért a molekulában levő elektronok mozgékonyására jellemző. A  $\mu$  dipólmomentum létrehozásához szükséges munka vákuumban:

$$L_1 = \int_0^\mu F d\mu = \int_0^\mu \frac{\mu}{\alpha} d\mu = \frac{\mu^2}{2\alpha}$$

Ha a molekula  $D$  dielektromos állandójú oldószerben van, az erő -és a munka is a megadottnak  $D$ -ed része lesz:

$$L_2 = \frac{\mu^2}{2\alpha D}$$

A  $\mu$  indukált dipólmomentum létrehozásához szükséges munka az oldószerben levő molekula esetében tehát kisebb, és pedig:

$$L_1 - L_2 = \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{\mu^2}{2\alpha}$$

munkából. Ennyivel kevesebb energiára van szükség az oldatban levő molekula gerjesztéséhez a gőzállapotban levő molekulához képest, így ez az energia a maximum yörös felé való eltolódását méri. Legyen oldatban a gerjesztési energia  $E_1 = h\nu_1$

gőzállapotban  $E_2 = h\nu_2$  akkor

$$h(\nu_2 - \nu_1) = h\Delta\nu = \frac{\mu^2}{2\alpha} \left(1 - \frac{1}{D}\right)$$

$$\Delta\nu = \frac{\mu^2}{2h\alpha} \left(1 - \frac{1}{D}\right) = \text{konst.} \cdot \left(1 - \frac{1}{D}\right).$$

Ez a kép a valóságos helyzethez képest még nagyon leegyszerűsített. Az oldatban levő molekula, ha dipólmentes molekulává vált, közvetlen környezetében hatást fejt ki az oldószer dielektromos állandójára és emiatt  $1/D$  helyett  $D$ -nek egy bonyolultabb kifejezését kell figyelembe venni. A molekulának a környezetével kapcsolatos kölcsönhatási ener-

giája is megváltozik némileg. Mindezek figyelembevételével a frekvenciaeltolódásra vonatkozó előbbi kifejezés a következő alakot ölti:

$$\Delta \nu = \text{konst} \frac{D-1}{2D+1}$$

ahol a konstans lényegileg a fenti konstansba foglalt mennyiségeket tartalmazza.

Ha már most a fényelnyelés folyamata olyan gyorsnak tekinthető, hogy azt csak a környező közeg, az oldószer elektronpolarizációja tudja követni, akkor a környezet dielektromos állandója helyett a Maxwell elméletből ismert  $D = n^2$  összefüggés alapján a törésmutató négyzete írható be és

$$\Delta \nu = \text{konst} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

lesz. Ez a feltételezés indokolt, mert hiszen a Franck-Condon elv szerint az elnyelés folyamata közben magmozgás nem következik be, és így a permanens dipolmomentum miatti irányítási polarizációval nem kell számolni. Az utóbbi egyenlet értelmében az abszorpciós sáv maximumához tartozó frekvencia az oldószer törésmutatójából alkotott fenti kifejezéssel arányosan változik, tehát  $\nu_{\text{max}}$ -ok az  $1/n^2 - 1/2n^2 + 1$  függvényében felrajzolva egyenesen fekszenek.

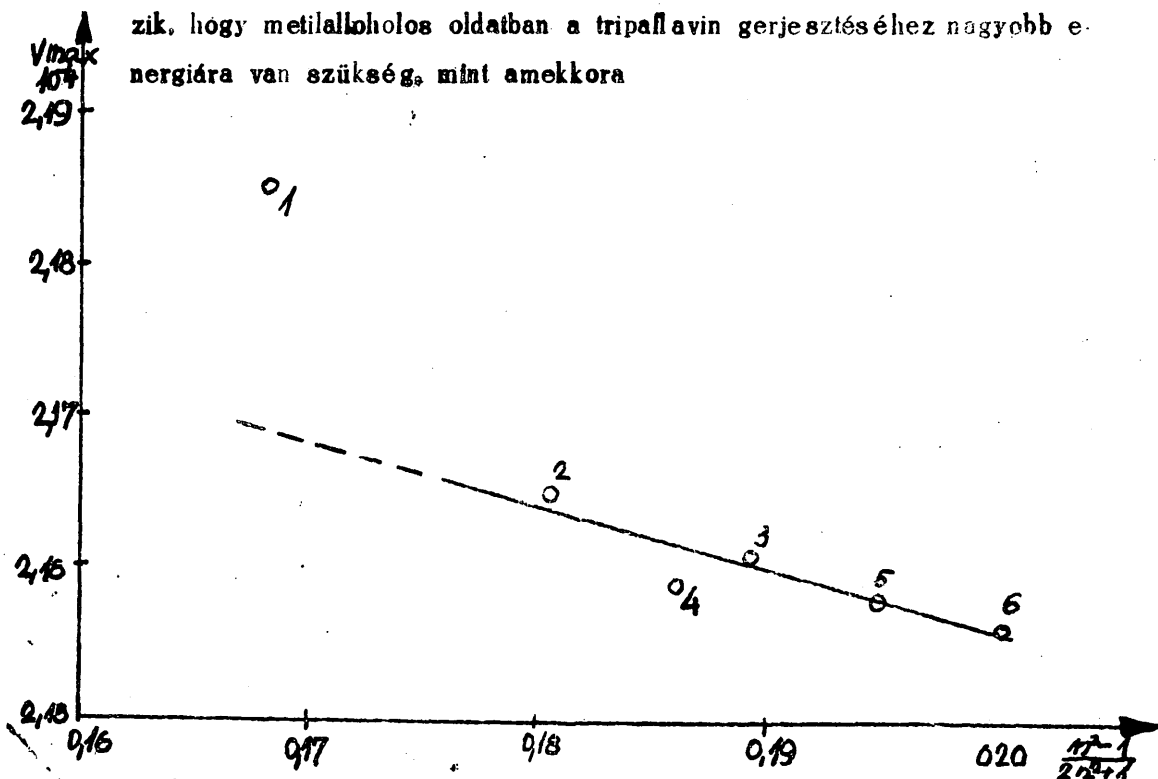
Az említett szempontból megvizsgáltuk a tripaflavin  $3 \cdot 10^{-4}$  mól/l koncentrációju különböző alkoholos oldataiban az abszorpciós színekép viselkedését. Oldószerként metil-, etil-, propil-, i-propil-, butil- és i-amilalkoholt használtunk. Az abszorpciós színeképeket az Optica Milano CF jelzésű spektrofotóméterrel vettük fel a látható színeképtartományban. Az abszorpciós spektrum maximumhelyének lehetőleg pontos megállapítása érdekében az extinkciós koefficienseket a hullámszám függvényében olyan egységekben rajzoltuk fel, hogy a maximumhoz tartozó hullámszám  $\pm 30$  cm<sup>-1</sup>-nyi pontossággal volt megállapítható. Az egyes oldószerekhez tartozó  $\nu_{\text{max}}$  értékek a

ábrázolásban láthatók.

Az ábrán látható, hogy a  $v_{\max}$ -ok kielégítően egyenesen fekszenek, ha azokat  $\frac{1}{n^2-1} // \frac{1}{2n^2-1}$  függvényében felrajzoljuk. Eltérés mutatkozik a metilalkoholos oldatnál, ebben az oldószerben a maximum nagyobb hullámszámnál található meg.

Oldószer	$n_D^{25^\circ C}$	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}$	$\lambda_{\max}$ m $\mu$	$v_{\max}$ cm <sup>-1</sup>
1./metanol	1,326	0,168	457,6	2,185
2./etanol	1,359	0,181	462,0	2,165
3./n-propanol	1,384	0,189	462,8	2,161
4./i-propanol	1,375	0,186	463,0	2,159
5./butanol	1,399	0,195	463,2	2,158
6./i-pentanol	1,415	0,201	463,8	2,156

mint amilyen az elméleti megfontolás alapján várható, Ebből az következik, hogy metilalkoholos oldatban a triptoflavin gerjesztéséhez nagyobb energiára van szükség, mint amekkora



a felhasznált formula levezetésénél tekintetbe vett hatások alapján várható.

Ánélkül, hogy ennek az eltérésnek a mélyebb okát az eddigi vizsgálatok alapján meg tudnánk adni, annyit az eltérés alapján már most is megállapíthatunk, hogy ebben az esetben bizonyára a tripaflavin és metilalkohol molekulák közötti közvetlenebb, individuális kölcsönhatásról van szó. Ami a többi alkoholos oldatnál a felírt egyenlet teljesülését illeti, ebből nyilvánvalóan arra lehet következtetni, hogy ezeknél az oldatoknál ilyen sajátos oldószerhatás nincsen és az abszorpciós sávok eltolódása az összefüggőnek tekinthető környezetnek a korábban vázolt befolyására vezethető vissza.

Az oldószer abszorpciós szinképre gyakorolt hatásának vizsgálata módot nyújthat bizonyos, a fenti egyenlet konstansában szereplő molekulaszámok vizsgálatára is, pl.  $\mu$  és  $\alpha$  meghatározására, hiszen ez a konstans az egyenes iránytangensét adja meg.

Irodalom :

1. Coshika Y. : Phys. Soc. Japan 9. 594. 1960.
2. Mc. Rae, E. J. Phys. Chem 61 562. 1957.
3. Palusev, N. G. Opt. i Szpektr. 7. 53. 1959.