

József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai és

Biofizikai Tanszékei

SZERVES FESTÉKET TARTALMAZÓ DETERGENS
/MICELLA/-RENDSZEREK STABILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA

Doktori disszertáció

Molnár Miklós

SZEGED

1973

TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
BEMVEZETÉS	1
1. A FOTOSZINTÉZIS FIZIKAI FOLYAMATAIRÓL ...	4
1.1. A fotoszintézisről általában	4
1.2. A fotoszintetikus egység	6
1.3. A fotoszintézis pigmentrendszerei ..	7
1.4. A gerjesztési energia vándorlása ...	9
2. MODELL A FOTOSZINTÉZIS FIZIKAI FOLYAMATÁ- NAK TANULMÁNYOZÁSÁHOZ	13
2.1. A modell fogalma; alkalmazott model- lek a fotoszintézis elméletében	15
2.2. Micella-rendszer, mint fotoszinté- zis-modell; a micellák kialakulásának feltételei, a micellák szerkezete, típusai	17
2.3. Az alkalmazott micella-rendszer al- kotórészei, ezek kémiai és fizikai tulajdonságai	25
2.4. Paraméterek a micella-rendszer sta- bilitásának vizsgálatához	30

3. KISÉRLETI MÓDSZEREK	35
3.1. Vezetőképesség-mérés	35
3.2. Abszorpciós spektrumok felvétele	38
3.3. Emissziós spektrumok felvétele	40
4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK	47
4.1. Vezetőképességi mérések eredményei	47
4.2. Abszorpciós mérések eredményei	55
4.3. Emissziós mérések eredményei	81
5. A KAPOTT EREDMÉNYEK ÉRTEKELÉSE, DISZKUSSZIÓJA	103
FELHASZNÁLT IRODALOM	108

BEVEZETÉS

Ha meggondoljuk, hogy a Földön a növénytömegek száma, aránya nagyságrendekkel /kb. 10^3 -szor/ nagyobb az állatok tömegéhez képest, akkor jogosult a következő kijelentés: A földi élet alapja a fotoszintézis. Ez indokolja a fotoszintézis fontosságát, azt, hogy tanulmányozzuk azokat a fizikai jelenségeket, amelyek közelebb hoznak bennünket a fotoszintézis mechanizmusának és energetikájának megértéséhez. A fotoszintézis vizsgálata felveti - többek között - a fényenergia transzformálása mechanizmusának tanulmányozását is. Ha első közelítésben azt mondjuk, hogy a kloroplaszt játszik főszerepet a fény felvételében, akkor a fotoszintézis mechanizmusának megértése céljából feltétlenül meg kell ismerni ennek mikro-, ill. szubmikrostrukturáját, természetesen azon funkcióival együtt, amelyeket ezek végeznek. A fotoszintézis tárgyalásánál ilyen és ehhez hasonló kérdések vetődnek fel, ezek megoldása jelenti a legdöntőbb feladatot.

A fotoszintézis folyamán felhalmozódó kémiai energiát a fotoszintetizáló szervezetekben levő pig-

mentek nyelik el fényenergia formájában. Az abszorbeált fényenergia az elnyelés helyétől pigmentről-pigmentre vándorolva jut el a fotoszintézisben ténylegesen résztvevő molekulához.

A fotoszintetizáló in vivo rendszerekben a fényabszorpció és az ezt követő energiaátadás tanulmányozása azonban kísérletileg nem könnyű feladat.

Az energiaátadás bonyolult mechanizmusának tanulmányozását in vivo rendszerekben egyrészt nehézzé teszi az a tény, hogy a még kémiai szempontból azonos molekulák is különböző fizikai állapotban lehetnek jelen a rendszerben. Másrészt: az in vivo rendszerek fényre, hőre és egyéb kísérleti körülményekre igen érzékenyek.

A kísérleti nehézségek ily módon in vitro rendszerek tanulmányozásakor kapott ismeretanyagok elemzése révén küszöbölhetők ki, vehetők figyelembe.

Az alkalmazott modell használhatóságának kereteit, "jósági fokát" célszerű ismerni. Szükséges ismerni tehát azt, hogy a modellezni kívánt in vivo, de fényre, hőre stb. nagyon érzékeny rendszerek in vitro modellje mennyire érzékeny ugyanilyen behatásokkal szemben.

A disszertáció fő célkitűzése éppen ezért az, hogy megkíséreljük megadni a vizsgált modell-rendszer stabilitásának mértékét, azt, hogy hogyan viselkednek fény-besugárzással, hővel és sötétben tartással szemben.

Ennek érdekében munkánk során a modellként alkalmazott micellarendszer fizikai és szűkebben optikai tulajdonságairól számot adó jellemzők /fajlagos vezetőképesség és abszorpció, ill. emissziós szinképek/ a fentebb már említett paraméterektől való függését vizsgáltuk meg.

A disszertációban foglaltakat a fotoszintézis mibenlétének fotofizikai szempontból való tárgyalásával kezdjük. Később áttekintést adunk a fotoszintetizáló rendszerek használatos modell-rendszereiről, majd az általunk használt un. micella-rendszer vizsgálatába fogunk. Ismertetjük a micella-rendszer kialakulását, strukturáját, e rendszer alkotórészeinek kémiai és fizikai tulajdonságait. A következő fejezetekben az alkalmazott kísérleti módszerek és berendezések ismertetése után, a kísérleti eredmények taglalása, majd ezek értelmezésének kísérlete történik meg.

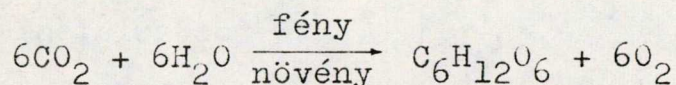


1. A FOTOSZINTEZIS FIZIKAI FOLYAMATAIRÓL

1.1. A fotoszintézisről általában

Fotoszintézisen azoknak a folyamatoknak az összességét értjük, amelyek segítségével a növények a fényenergiát a szén-dioxidnak szerves vegyületekké való redukciójára használják fel. A fotoszintézis folyamán tehát a fényenergia kémiai energiává alakul át.

A fotoszintézis "lényege" a következő egyszerű egyenlettel fejezhető ki:



miközben 680000 kal. energiátöbblet raktározódik el [1].

A fényenergiának tehát abszorbeálódnia kell ahhoz, hogy valami módon a növény számára felhasználható kémiai energiává alakulhasson. A fényenergia abszorpcióját az ún. fotoszintetikus pigmentek végzik. A magasabbrendű növények fő fotoszintetikus pigmentje a klorofill-a, a növényben kisebb mennyiségben jelenlevő klorofill-b-vel együtt. Kimutatható, hogy ezen két legfontosabb pigment mellett az ún. járulékos pigmentek által elnyelt fényenergia is kémiai energiává alakul át.

Ha egy molekula egy fénykvantumot abszorbeál, energiája megnövekszik éppen annyival, amennyi az elnyelt fénykvantum energiatartalma. Az ily módon gerjesztett állapotba jutott molekula egyik elektronja magasabb energia-szintű pályára jut, de nem marad ebben az állapotban: energia-többletét kb. $5 \cdot 10^{-9}$ sec alatt elvesztve alapállapotába tér vissza. A fentebbi energiatöbblet elvesztése többféleképpen lehetséges:

- a./ Az elnyelt energia hő alakjában "elvész", átadódik környezetének. /Ez az eset a fotoszintézis szempontjából érdektelen./
- b./ Az elnyelt energia úgy adódik le, hogy a molekula lumineszcencia-fényt bocsát ki. Ekkor ugyan a fotoszintézis szempontjából nélkülözhetetlen energia az első esethez hasonlóan szintén elvész, de egyuttal a fénykibocsátás révén lehetőség adódik a fotoszintézis primér folyamatainak vizsgálatára, éppen fluoreszcenciás módszerek segítségével.
- c./ Az elnyelt fényenergia energiaátadással eljut a klorofill-a-hoz és így végbemehet a fotoszintézis szekundér /kémiai, biokémiai/ folyamata.

1.2. A fotoszintetikus egység

A fotoszintézis elsődleges folyamata tehát a fényenergia abszorbeálása a különböző fotoszintetikus pigmentek által. A fény abszorbeálását - többnyire még nem kielégítően ismert - energiavándorlási folyamatok kísérik. A különböző klorofill-fajták, ill. fentebb járulékos pigmenteknek nevezett abszorbeáló pigmentek /mint pl. a karotin, a fikoeritrin és a különböző fikocianinok/ elsődleges szerepe az, hogy azokban a spektrumtartományokban, ahol a klorofill, amely a fényenergiának kémiai energiává való átalakítását végzi, maga nem rendelkezik saját abszorpcióval, felvegyék a fényenergiát és azt valamilyen mechanizmussal továbbítsák - jelenlegi ismereteink szerint - a klorofill-a-nak, vagy az ún. reakciócentrumnak. Többben /köztük EMERSON és ARNOLD [2] / már régen felfigyeltek arra, hogy ahhoz, hogy a fotoszintézis folyamata teljesen végbemenjen, meghatározott mennyiségű klorofill-a-nak kell a rendszerben jelen lenni, azaz kiderült, hogy a fotoszintézis szempontjából "hasznosan" együttműködő klorofill-a molekulák funkcionálisan - de feltehetően strukturálisan is - egy egységet alkotnak. Ezt az egységet szokás a fotoszintézis irodalmában fotoszintetikus egységnek nevezni [3], [4], [5].

Arra vonatkozóan, hogy mennyi a fotoszintetikus egységben jelenlevő klorofill-molekulák száma, az egyes szerzők adatai általában eltérőek. Általánosan elfogadott azonban, hogy kb. 300 klorofill molekula jelenléte szükséges a fotoszintézis végbementeléséhez [1] és [6] .

Tehát ily módon a fotoszintézis során végbemenő fotokémiai reakciók végrehajtására nem bármelyik klorofill-molekula képes, hanem egy nagyobb számú klorofill-molekulából álló fényenergia-gyűjtő egység.

1.3. A fotoszintézis pigmentrendszerei

EMERSON [7] kísérletei alapján tudjuk, hogy a fotoszintézisben két fotokémiai reakció játszik szerepet, azaz a magasabbrendű zöld növények fotoszintézisében két, egymással kooperáló, de egymástól jól elkülöníthető folyamat megy végbe.

Kísérletekből kiderült, hogy a 680 nm-nél nagyobb hullámhosszu fény /un. "far red" tartomány/ fotoszintetikusán kevésbé hatékony, jóllehet ezt a hullámhosszat a klorofill-a abszorbeálja /ugyanis a klorofill-a a látható szinképtartományban két fő abszorpciós sávval rendelkezik: az egyik a kb. 400-410 nm. körül elhelyezkedő, un. Soret-sáv, míg a másik, az un. hosszuhullámu vagy vörös sáv, amely 675 nm

körül található/.

Viszont a hosszuhullámu vörös fény is jóval hatékonyabbá válik, ha egyidejűleg rövidebb hullámhosszu megvilágítást is alkalmaznak. A rövid hullámhosszu fény fotoszintetikus hasznosítását serkentési jelenségnek /"enhancement effect"/ nevezik.

E jelenség éppen a fentebb jelzett két pigmentrendszer feltételezésével magyarázható. Ugyanis az egyik /a 2. fotokémiai rendszer/ nem abszorbeálja a távolabbi vörös fényt, így az elnyelt fény csak az egyik pigmentrendszert gerjeszti. A másik pigmentrendszer /az 1. fotokémiai rendszer/ rövidebb hullámhosszu fény hozzáadásakor gerjesztődik, ennek hatására a vörös fény is jobban hasznosítódik.

A két fotokémiai rendszert elektronszállító lánc köti össze egymással funkcionális egységgé. A rendszer egyik végén történik a CO_2 -redukció /ez az 1. pigment-rendszer funkciója/, a másik végén pedig a fotoszintetikus O_2 -fejlődés, azaz a víz fotolízise /a 2. pigment-rendszer funkciója/.

Megjegyezzük, hogy a feltételezett pigmentrendszerek kísérleti elkülönítése /tehát a feltételezés tényé változtatása/ is sikerült: ANDERSON és BOARDMAN [8] , [9] kloroplaszt fragmentumokból két

frakciót azonosítottak: egy könnyebbet /1. pigment-rendszer/ és egy nehezebbet /2. pigment-rendszer/. Fluoreszcenciás vizsgálatokkal kimutatták, hogy a frakciók különböző pigment-formákban eltérően gazdagabbak, tehát valóban két különböző pigment-rendszerhez tartoznak.

1.4. A gerjesztési energia vándorlása

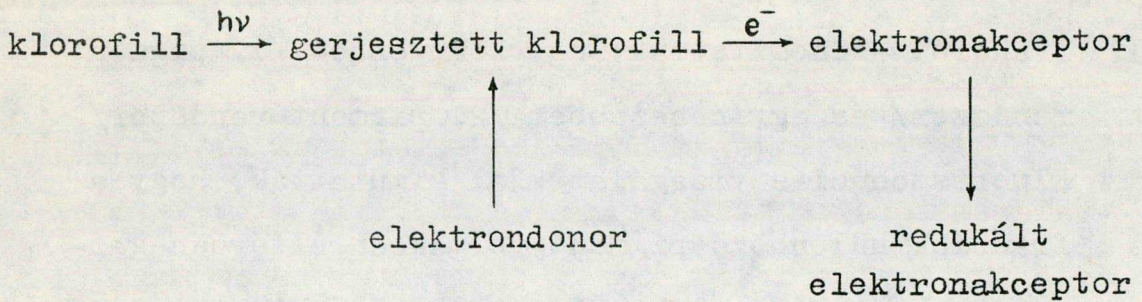
Az energia-átvételhez a gerjesztett és az "átvevő" molekula "érintkezése" szükséges /oldatokban ez ütközés révén valósul meg/. Ahhoz, hogy az elnyelt fényenergia kémiai munkavégzésre hasznosítható legyen, az szükséges, hogy az 1.1.a. és 1.1.b. pontokban fel-tüntetett lehetőségek egyike sem valósuljon meg.

A gerjesztett molekula által felvett energia átadása kétféle módon is lehetséges.

a./ Az elektronvándorláson alapuló mechanizmus

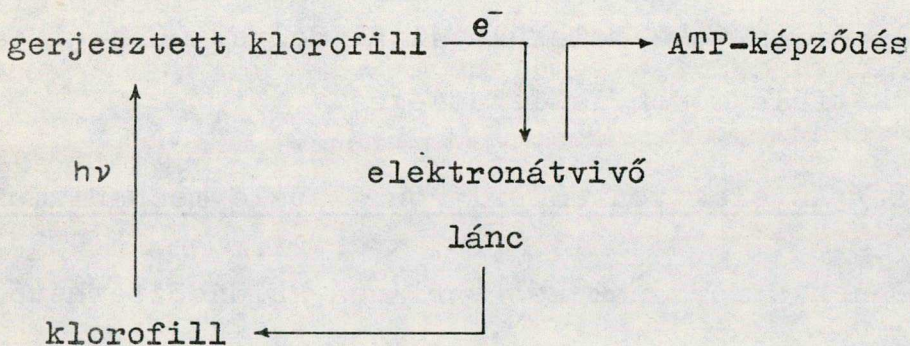
Ennek a formának két variánsa különböztethető meg:

α / Az alábbi séma szerint: A gerjesztett klorofill egy elektront átad valamely akceptormolekulának, amely redukálódik /energiában dúsabb lesz/, ugyanakkor viszont a klorofill elveszett elektronját



valamely más rendszer pótolja. Ez a séma jó összhangban van számos megfigyeléssel, mint pl. a nem ciklusos fotoszintetikus foszforilálás [1]. A mechanizmus lényege: A gerjesztett klorofill-molekula energiájának /vagy ennek **egy** részének/ közvetlenül töltés formájában való megjelenése.

β / Az előző esethez rokon lehetőség: A gerjesztett klorofill magas energia-szintre emelt elektronja elektronakceptorokon keresztül visszatér a kloro-



fillhoz. Itt külső elektrondonorra nincs szükség. Ilyen típusu reakció játszódik le az un. ciklusos fotofoszforilálásnál is [1].

b./ A fénykvantum vándorlásán alapuló mechanizmus

A természetben minden jel szerint az elterjedtebb, talán kizárólagos forma a következő: Az elnyelt energia nem töltés formájában jelenik meg, hanem maga a fénykvantum vándorol molekuláról-molekulára. Az ilyen jellegű energiaátadást un. "induktív rezonancián" alapuló energiaátadásnak nevezik.

Az "induktív rezonancián" alapuló energiaátadás elméletét FÖRSTER dolgozta ki [10]. Förster elméletét - amelyet részletesen nem kívánunk ismertetni - elsőként DUYSSENS [11] alkalmazta a fotoszintetizáló rendszerekben végbemenő energiaátadási folyamatok értelmezésére. Kimutatta, hogy ahhoz, hogy Förster elmélete fotoszintetizáló rendszerekre alkalmazható legyen, több feltétel betartása szükséges. Ezek közül a legjelentősebbek a következők:

- A donor és az akceptor molekulák a gerjesztett állapot időtartama alatt egymáshoz képest nem mozdulnak el.
- A donor és az akceptor között legalább 20 Å távolság van [12].
- A donor emissziós és az akceptor abszorpciós spektrumai jelentősen átfedik egymást.

- A donor, ill. akceptor emissziós, ill. abszorpciós spektrumai nem nagyon strukturáltak.

Több szerző [19] , [29] , [30] kimutatta, hogy az általunk is alkalmazott micella-rendszereknél ezek a feltételek teljesülnek.

2. MODELL A FOTOSZINTÉZIS FIZIKAI FOLYAMATÁNAK TANULMÁNYOZÁSÁHOZ

Mint a bevezetőben már említettük, a fotoszintézis vagy szűkebben a gerjesztési energia vándorlásának tanulmányozása in vivo rendszerekben /mint pl. levelek, algák, kloroplasztok stb./ kísérletileg meglehetősen nehéz feladat. In vivo rendszerek kísérleti tanulmányozását nehezítő tényezők között első helyen - a már említett tény - áll, az, hogy a fotoszintézisben résztvevő, kémiaailag azonosnak mondható molekulák fizikai szempontból különböző állapotban lehetnek jelen a rendszerben. Másodszor: in vivo rendszerekben általában nem ismert kielégítő pontossággal a rendszerben levő pigmentek koncentrációja, sőt gyakran az is problematikus lehet, hogy egyáltalán milyen pigmentek vesznek részt az adott fotoszintetizáló rendszerben. Harmadszor: nehézségként jelentkezik - az egyébként a fotoszintézis tanulmányozásában rendkívül jelentős szereppel bíró - spektroszkópiai adatok pontos kiértékelése. Így pl. a fotoszintetizáló rendszerek valódi abszorpciós szinképének meghatározását több zavaró hatás /a fényszórás, szűrő hatás [13] / igen megnehezíti, pontatlaná teszi. Ezek figyelembe vétele csak meglehetősen

bonyolult korrekciókkal történhet meg [14] , [15] , vagy különleges kísérleti eljárásokat, módszereket követelnek [16] . Negyedszer: az in vivo rendszerek fény-behatásokra, hőmérsékleti viszonyokra, valamint egyéb kísérleti körülményekre rendkívül érzékenyek.

Ellentétben azokkal a korábbi nézetekkel, hogy a fotoszintézis az "élő sejthez kötött", és in vitro nem valósítható meg, ma a fotoszintézist tekinthetjük azon biokémiai, biofizikai folyamatok egyikének, amelyet in vitro is a legrészletesebben sikerült tanulmányozni. Az in vitro vizsgálatok sorát az izolált kloroplasztiszok segítségével való vizbontás felfedezése vezette be. HILL [17] észlelte 1937-ben, hogy az izolált kloroplasztiszok megvilágítás esetén oxigént fejlesztenek, tehát a fotoszintézis rész-folyamatainak vizsgálatára alkalmasak. Hill felfedezése a különböző munkacsoportok érdeklődését arra a kérdésre koncentráltta, hogy a fotolitikus vizbontás, majd pedig a gerjesztő energia vándorlásának tanulmányozása egyszerűbb rendszerek segítségével elérhető-e.

A fentebb jelzett kísérleti és egyéb problémák csökkenthetők un. modell-rendszerek tanulmányozásá-

val, anélkül, hogy a fő problémák, a leglényegesebb folyamatok megváltoznának.

A következőkben áttekintést adunk a fotoszintézis tanulmányozására használt leggyakoribb modellekről.

2.1. A modell fogalma; alkalmazott modellek a fotoszintézis elméletében

Az utóbbi időben a tudományos modellezés egyre intenzív térhódítása figyelhető meg egy sor olyan tudományban is, amelyek korábban ilyen módszereket nem, vagy csak igen kis mértékben alkalmaztak /pl. pszichológia, biológia stb./.

A modellezés a tudományos megismerés sajátos módszere, amelynek során a megismerés objektumának tanulmányozása, törvényszerűségeinek feltárása egy másik, az objektummal meghatározott és a kutató által többé-kevésbé ismert megfelelési, hasonlósági viszonyban levő közbenső objektum kutatása útján valósul meg.

A modellezés objektumát helyettesítő természetes vagy mesterséges rendszert, amelyre a kutatás folyamatában a kutatási-megismerési operációk irányulnak, amelynek tanulmányozása útján új ismereteket szerzünk

a megismerés eredeti objektumáról modellnek szokás nevezni [18] .

A fotoszintézis irodalmában, de különösen ott, ahol a fotoszintetizáló rendszerek spektrofotometriai tulajdonságait, az energiaátadás mechanizmusát tanulmányozzák, jónéhány modell nyer alkalmazást [19]. A teljességre való törekvés igénye nélkül ezek közül tekintünk át néhányat.

a./ Pigment oldatok. Ezek úgy készülnek, hogy a növényekből különböző eljárásokkal pigmenteket vonnak ki, amelyeket ezután oldószerekben oldanak. Nyilvánvalóan itt kellő pontossággal biztosítható a pigmentek kívánt koncentrációja. Ebben a tényben rejlik egyébként e modell előnye az in vivo rendszerekkel szemben. Hátrányos azonban, hogy a pigmentek érzékenysége a különféle hatásokkal szemben ezen oldatokban is fennáll, hasonlóan az in vivo rendszerekhez.

b./ Monomolekuláris vagy vastagabb /film/ pigmentrétegek készítése úgy történik, hogy a pigment oldatokat valamilyen felületre /pl. üveg, szűrőpapír stb./ felviszik, majd az oldószert elpárologtatják. Az in vivo rendszerekkel szembeni előnyük: ismert a pigmentkoncentráció. Hátrány: a pigmentek az in vivo-étól igen eltérő környezetbe kerülnek, valamint technikailag nehezen állíthatók elő.

c./ Adszorbeált rétegek az előzőektől abban különböznek, hogy a vizsgálatokat különböző, aktiv felületekre adszorbeáltatott pigmenteken végzik. Ezen rendszerek igen jól megközelítik a pigmentek természetes állapotát.

d./ In vitro modellnek kell tekinteni a - már Hill által is használt - izolált kloroplasztokat vagy ezek fragmentumait is. Hasonlóságuk - egyben előnyük - a modellezni kívánt in vivo rendszerekhez nyilvánvaló.

e./ Az energiaátadás tanulmányozására jól bevált a festéket tartalmazó detergens-rendszer, az un. micella-rendszer. Ilyen rendszereket használtak a fotoszintézis egyes részfolyamatainak modellezésére, tanulmányozására többek között SINGHAL és munkatársai [20], HEVESI és munkatársai [21]-[30], valamint WAGNER [31] stb.

2.2. Micella-rendszer, mint fotoszintézis modell, a micellák kialakulásának feltételei, a micellák szerkezete, típusai

A detergensok az un. asszociációs kolloidok egy csoportját alkotják. Kémiaailag tehát olyan kis molekulákból álló vegyületek, amelyek meghatározott körülmények között, alkalmasan megválasztott oldósze-

rekben kolloid méretű halmazokká aggregálódnak. Az aggregáció okaként a molekulák un. amfoter felépítése jelölhető. Az amfoter tulajdonságu molekulákra az jellemző, hogy tartalmaznak egy hidrofób /lipofil/ és egy, esetleg több hidrofil atomcsoportot. A leggyakoribb, vízben oldódó hidrofil csoportok: $-\text{OH}-\text{CO}_2\text{Na}$; $-\text{O}-/\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/_n\text{H}$; $-\text{SO}_3\text{K}$. A hidrofób /lipofil/ csoportok csak szerves oldószerekben oldódnak, a legismertebb ezen molekulacsoportok közül: $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $-\text{C}_{17}\text{H}_{33}/$.

Az asszociációs kolloidok legfontosabb csoportját a tenzidek /emulgátorok/, azaz un. felületaktív anyagok /nedvesítőszerek/ adják. Ezek három osztályba sorolhatók:

a./ anionos tenzidek /emulgátorok/: a hidrofób csoport az anion része /pl. $\text{NaLS}/$,

b./ kationos tenzidek: a hidrofób csoport a kation része,

c./ nem-ionos /vagy másképpen elektron-neutrális/ tenzidek: a hidrofób csoporthoz változó hosszúságu hidrofil csoport kapcsolódik /pl. ilyenek az etilénoxid származékok [31] , vagy a Triton X 100 [32] ; Tween [33] /.

Az amfoter vegyületek hidrofób és hidrofil cso-

portjai oldatokban kapcsolatba léphetnek egymással. Pl. vizes oldatban a hidrofíli csoportok a vízhez, a hidrofób részek pedig a nem-vizes anyagokhoz kapcsolódnak. A hidrofób csoportok közötti ún. intermolekuláris erők a molekulák paralel elhelyezkedését okozhatják. Az ilyen típusu molekulákból kialakulhat egy dinamikus egyensúlyban levő olyan orientált, általában nem stabil rendszer, amely azonban bizonyos hőmérsékleti és koncentrációbeli határok között fel-tűnő stabilitást mutat. A fentebbi módon létrejövő molekula-csoportosulást nevezzük micelláknak.

Mint már említettük, a micellák kialakulásához, ezek stabillá válásához bizonyos koncentrációtartomány elérése, ill. meghaladása szükséges.

Azt a koncentráció-értéket, amelytől kezdve az aggregátumok, tehát a micellák képződése megindul, kritikus micella koncentrációnak /c.m.c./ nevezzük. A c.m.c. feletti koncentrációju oldat tehát egy valódi kolloid oldat, alatta pedig valódi oldat.

A c.m.c. értéke nagymértékben függ a hőmérséklettől, egyéb molekuláris paramétereiktől, esetleg az oldatban jelenlevő idegen anyagoktól /pl. glicerintől/ stb. [34] .

Arra vonatkozólag, hogy az ionos tenzidek vizes

oldataiban a c.m.c. feletti koncentráció-tartományban milyen alakú micellák alakulnak ki, számos fel-fogás ismeretes. Az a tény, hogy az amfoter moleku-lák irányítottan asszociálódnak, nyilvánvaló, hiszen a hidrofil végek a vízhez kötődnek, míg a hidrofób láncok alkotják a micellák belsejét.

HARTLEY [35] - miközben a micellák szerkezetét vizsgálta - elsőként egy egyszerű gömb alakú micella-formát ismert fel, amelyben a hidrofil /poláros/ cso-portok a felületen helyezkednek el, a szénhidrogén láncok pedig egy változékony magot /HARTLEY-féle mi-cellák/ képeznek.

Mc BAIN kétféle micella-tipust tételez fel: az egyik a töltéssel rendelkező un. ionos gömb-micella [36] , a másik a lamelláris szerkezetű neutrális mi-cella [37] .

Egy általánosan elfogadott micellatípust, éppen a HARTLEY-féle gömbmicellák és a McBAIN-féle lamel-láris micellák kombinálásával HESS és PHILIPPOFF [38] irták le.

A micellák kialakulásának általános feltételei-vel, a különböző micellatípusokkal WINSOR [39] fog-lalkozott részletesen. Kimutatta, hogy a micellák

kialakításában az intermolekuláris erők két fő típusa, az un. elektrosztatikus és az un. elektrokinetikus erő játszik jelentős szerepet.

Az elektrosztatikus /hidrofil/ kölcsönhatások az ionok töltéseitől és az elektromosan semleges molekulák /dipólok/ nem egyenletes eloszlásától származnak. Az ionok és a dipólok közötti kölcsönhatás vonzó orientációhoz vezet, ám e kölcsönhatásokat csökkenteni igyekszik a molekulák hőmozgása, tehát a rendszerre jellemző rendezettség a rendszer hőmérsékletének emelkedésével jelentősen csökken. Az ilyen típusú kölcsönhatások a molekulák hidrofil jellegének kialakításában nyernek jelentős szerepet.

Az elektrokinetikus kölcsönhatások a molekulák lipofil /hidrofób/ jellegéért felelősek. Ugyanis az olyan molekulákban, amelyek elektromosan nem polárosak, nyilvánvalóan elektrosztatikus kölcsönhatások nem léphetnek fel. Ám ezek a molekulák mégis vonzzák egymást. Ez a tény csak úgy érthető meg, ha ezt az elektronok molekulán belüli mozgásának - tehát azért szintén elektromos jellegű hatásnak - tulajdonítjuk. A szomszédos molekulákban az egyes elektronok egymáshoz képest azonos fázisu mozgásra törekszenek, ami szintén vonzó hatást eredményez.

Az előzőek alapján nyilvánvaló, hogy a micellák kialakulásához meghatározott mennyiségű szabad ion jelenlétére van szükség. Ezért a micellák képződése csak a kritikus micella koncentrációnál, vagy ennél nagyobb koncentrációértékeknél kezdődik meg, ill. kialakulásuk ekkor mondható bizonyosnak.

A detergens oldatokra jellemző, hogy kis koncentrációnál csak szabad részecskéket, míg nagyobb koncentrációnál monomer és más aggregátum-kolloid részecskék egyensúlyi elegyét tartalmazzák. A detergens koncentrációjának növelésével a micellák megjelenése gyorsan következik be.

A különböző detergenssekhez általában különböző c.m.c. rendelhető. Az eddig elmondottakból az is következik, hogy más és más micella-alakhoz más c.m.c. is tartozik, azaz egy vizes detergens oldat esetén - ha a koncentráció-tartomány elég széles - a micella-formáknak /gömb, lamelláris stb./ több kritikus koncentráció-érték is meghatározható. /A későbbiekben látni fogjuk, hogy az általunk modellezni kívánt rendszer, a kloroplaszt lamelláris szerkezettel bír, tehát feladatunkként a lamelláris micella-alakhoz tartozó c.m.c. érték meghatározása tekinthető./

A lamelláris micellák kialakulásakor az addig izotróp oldat anizotróppá válik, az oldat több fizikai sajátosságát jelentősen megváltozik [40]. A c.m.c. ezen sajátossá-

gok megváltozása révén állapítható meg; azaz a c.m.c. meghatározása történhet:

a./ Vezetőképesség méréssel. Ebben az esetben a rendszer elektromos vezetőképességének a detergens koncentrációjától való függését vizsgáljuk. A detergens-koncentráció növelésével gyakorlatilag két, különböző meredekségű egyenest kapunk, amelyek mentén változik az oldat vezetőképessége. A kisebb koncentrációkhoz /a c.m.c.-ig/ tartozó egyenes meredekebb, mint a c.m.c. fölötti koncentrációkhoz tartozó. A két eltérő meredekségű egyenesnél, pontosabban a töréspük-nél legtöbbször egy behajlás /un. kink/ is található. E behajláshoz tartozó koncentráció-érték adja a c.m.c. értékét. A c.m.c. pontos értékének meghatározása itt extrapolációval történhet: A két egyenes-darab meghosszabbításának metszéspontjához tartozó koncentráció-érték a c.m.c. .

b./ Színátcsapás módszerével. A legtöbb, festéket is tartalmazó detergens-oldat színe a c.m.c. környezetében jelentősen megváltozik [41] . Az a detergens koncentráció, amelynél a változás bekövetkezik, nem túlzottan pontosan, de fluoreszcenciás módszerekkel /abszorpciós és emissziós szinképek felvételével/ meghatározható [42] .

c./ Oldékonyság mérésével. Ezen módszer használhatóságára a detergens szolubilizáló hatása ad lehe-

tőséget. Egyes, vízben oldhatatlan komplex sókat és aggregátumokat a detergens a c.m.c.-jének megfelelő koncentrációban oldani kezd, és az oldódás mértéke fluoreszcenciás módszerekkel /pl. abszorpciómérés/ vizsgálható.

d./ Fényszórás mérésével. Kísérletileg kimutatható, hogy a c.m.c. alatti detergens-koncentráció-tartományban az oldatban levő ionok és a c.m.c. felett már megtalálható micellák fényszóró-képessége lényegesen különbözik. Ily módon fényszórás-méréssel a c.m.c. meghatározható, bár a módszer meglehetősen önkényesnek tűnik, nem mondható elegendően pontosnak sem. Pontosabb értékeket - ezen módszer alkalmazásával - csak korrekciós számítás segítségével nyerhetünk.

Itt említünk meg egy, a c.m.c. értékét jelentősen befolyásoló jelenséget. MUKARJEE és munkatársai [41] által leírt és indukált micella-képződésnek nevezett effektus a következőkben áll: Ha a detergens-rendszerbe festéket viszünk, akkor festékanyag jelenlétében a vezetőképesség csökkenése figyelhető meg. Ez maga után vonja azt is, hogy a micella-képződés a tiszta detergens oldat c.m.c.-jénél kisebb koncentrációnál kezdődik meg. Tehát a festék jelenléte mintegy indukálja a micellák létrejöttét olyan kon-

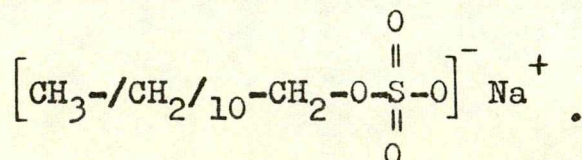
centrációnál is, amelynél a detergens-molekulák önmagukban még nem lennének képesek micellákat alkotni.

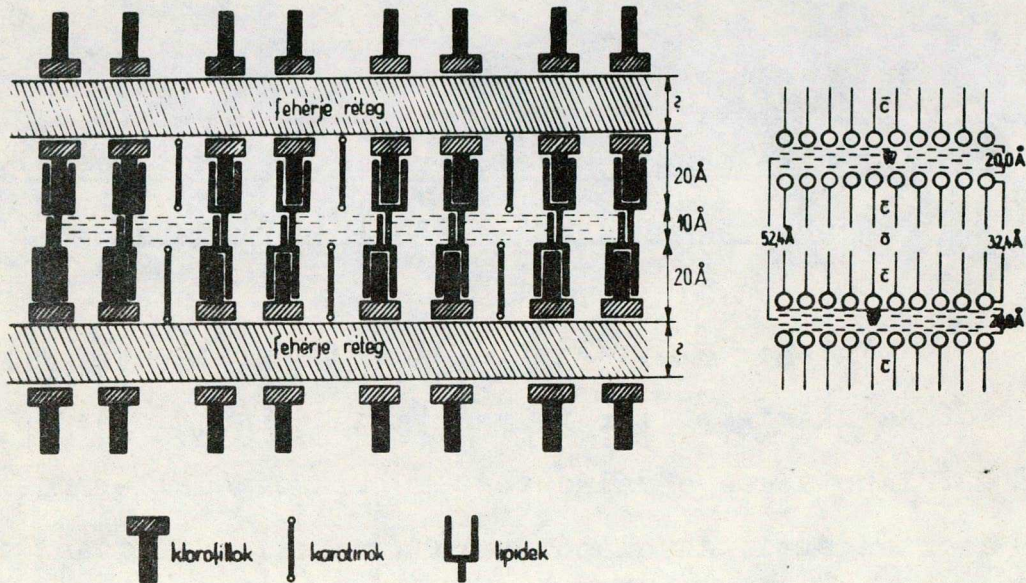
2.3. Az alkalmazott micella-rendszer alkotórészei, ezek kémiai és fizikai tulajdonságai

Mindenek előtt azt célszerű bemutatnunk, hogy a fotoszintézis primer folyamatainak tanulmányozása miatt lehetséges a választott in vitro modell-rendszer segítségével. Az alapot erre a modellezni kívánt in vivo kloroplaszt és a modellül választott in vitro detergens-micella-rendszer strukturális azonossága adja. Szemléltetésül az 1. ábrán feltüntettük az in vivo kloroplaszt lamelláinak általánosan elfogadott sématis szerkezetét [43], valamint az általunk alkalmazott NaLS detergens micellájának szerkezetét.

Az 1. ábra nagyon jól mutatja a modellezni kívánt objektum /kloroplaszt/ és a modell /detergens-micella/ strukturális azonosságát, és méretbeli megegyezését.

Vizsgálatainkhoz a modell alapját képező micellák létrehozására egy anionos detergenst, nátrium-lauryl szulfátot /NaLS vagy SLS/, $/C_{12}H_{25}SO_4Na/n$, használtunk, ennek szerkezeti képlete:





1. ábra

A detergens vízben oldva negatív LS^- és pozitív Na^+ ionokra disszociál. HARKINS és munkatársai [44] szerint a micellák négy, vagy valamivel több, az 1. ábrán bemutatott kettősréteg vastagságúak. A c.m.c. felett kialakuló lamelláris micellák, azon túlmenően, hogy lamelláris szerkezetűek, még méreteikben is meglehetősen jól egyeznek a kloroplaszt lamellák méreteivel. Az oldatban általában 80-100 LS^- ion kapcsolódik össze és alkot egy micellát.

Röntgensugaras módszerrel megállapították [44] , hogy a micellák rétegvastagsága kb. 52 \AA , a lauryl-szulfát ion hossza 16 \AA , így a lamellák között $15\text{--}20 \text{ \AA}$ vastagságú "kötött" vízréteg $/\bar{W}/$ van. A lauryl-szulfát ionok távolsága a micellákban kb. 5 \AA . A szappanmolekulák rétegei úgy helyezkednek el, hogy szénhidrogén végeikkel egymás felé fordulnak egy folyadék jellegű szerves réteget $/\bar{O}/$ alkotva. A detergens molekulák közbenső lamellái $/\bar{C}/$ szintén folyadék jellegűek. A szervetlen sók vagy vízben oldódó szerves anyagok /pl. festékek/ főleg a \bar{W} , a vízben oldhatatlan amfoter jellegű molekulák pedig a \bar{C} tartományba való beépülés által oldódnak.

A modellezni kívánt kloroplaszt fotoszintetikus pigmenteket is tartalmaz. Modellünkben ezen pigmenteket az oldatbavitt különböző szerves festékek molekulái helyettesítik.

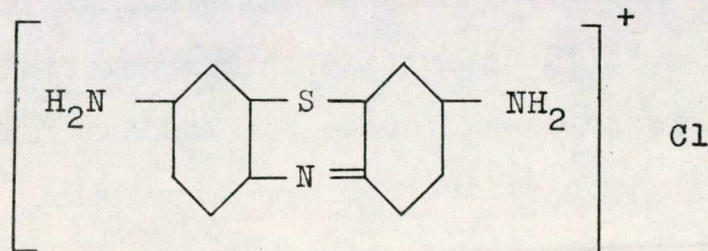
Arra vonatkozóan, hogy ezen szerves festékek tanulmányozása a fotoszintézis primer folyamatai megismeréséhez mennyire alkalmasak, hivatkozunk TERENIN-re, aki szerint: "a fotoszintézis primér fotofizikai és fotokémiai reakcióinak természete közös a festékek fotokémiájának problémáival. Nincs benne semmi olyan különlegesség, amely csak a biokémiai rendszerekre lenne jellemző" [45].

Ha tehát a micellákat tartalmazó oldatba megfelelő festékeket viszünk, akkor azok a \bar{W} fázishoz kapcsolódva, a micellákban adszorbeálódnak. Alkalmasan megválasztott festékkoncentráció esetén a micellákban adszorbeált festékionok nagyságrendileg olyan távolságban helyezkednek el, amely összemérhető az in vivo rendszerekben levő pigmentek egymástól mért átlagos távolságával [46] .

CORRIN és HARKINS [47] azt találták, hogy az anionos tenzidek csak a kationos festékeket szolubilizálják, így mivel a NaLS anionos tenzid, vizsgálatainkban pozitív iont adó festékeket használtunk.

Az energiavándorlás tanulmányozására három különféle festéket alkalmaztunk: a thionint /Th/, rhodamin 6G-t /Rh 6G/ és metilénkékét /MB/. Ezek mindegyike az un. vitális festékek csoportjába tartozik, alkalmazásukat a biológiai vizsgálatokban való nagyfokú felhasználtságuk is indokolta.

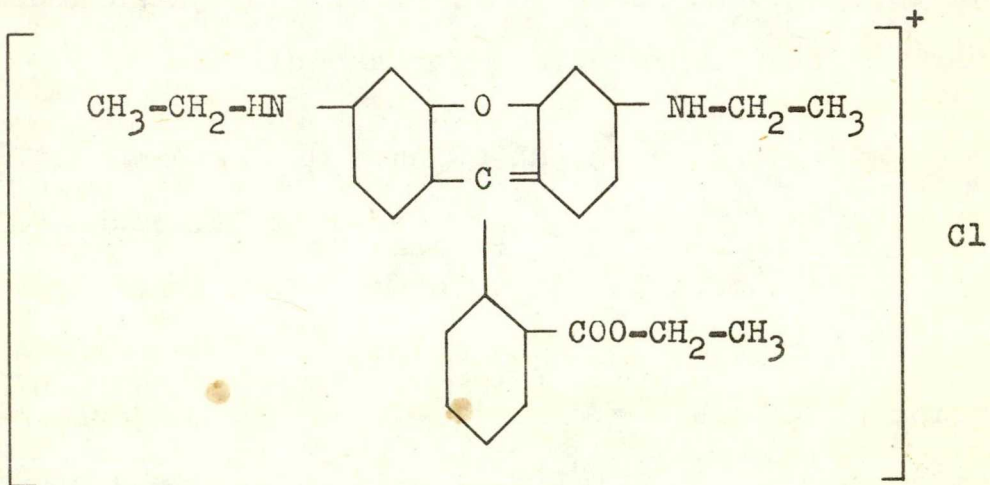
A thionin $/C_{12}H_{10}N_3SCl/$ szerkezeti képlete [49] :



Vizes oldatban /pH = 2-10 tartományban/ egyértékű ka-

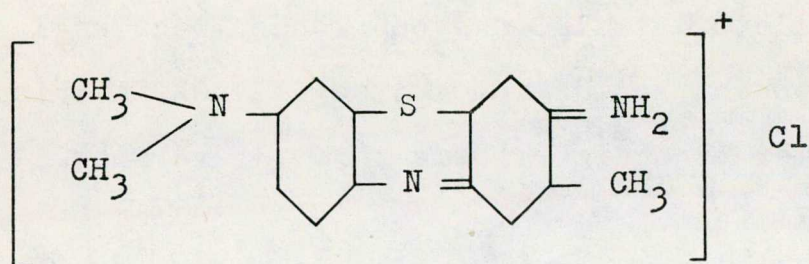
tionként szerepel [10] . Ám ebben a formában csak erős hígítás mellett létezik, nagyobb koncentrációknál a kationok páronként kettős ionokká egyesülnek. A thionin-nál a monomer és a dimer forma között reverzibilis egyensúly áll fenn.

A rhodamin 6G / $C_{26}H_{27}N_2O_3Cl$ / a rhodamin B észterezett származéka, bázikus festék, amelynek szerkezeti képlete [49] :



Megállapították [48] , hogy vizes oldatban főképpen a festék monomer formája, vagy a monomer-dimer formák egyensúlya határozza meg az abszorpciós szinkép alakját.

A metilénkék / $C_{15}H_{16}N_3SCl$ / szintén bázikus festék, ennek szerkezeti képlete [49] :

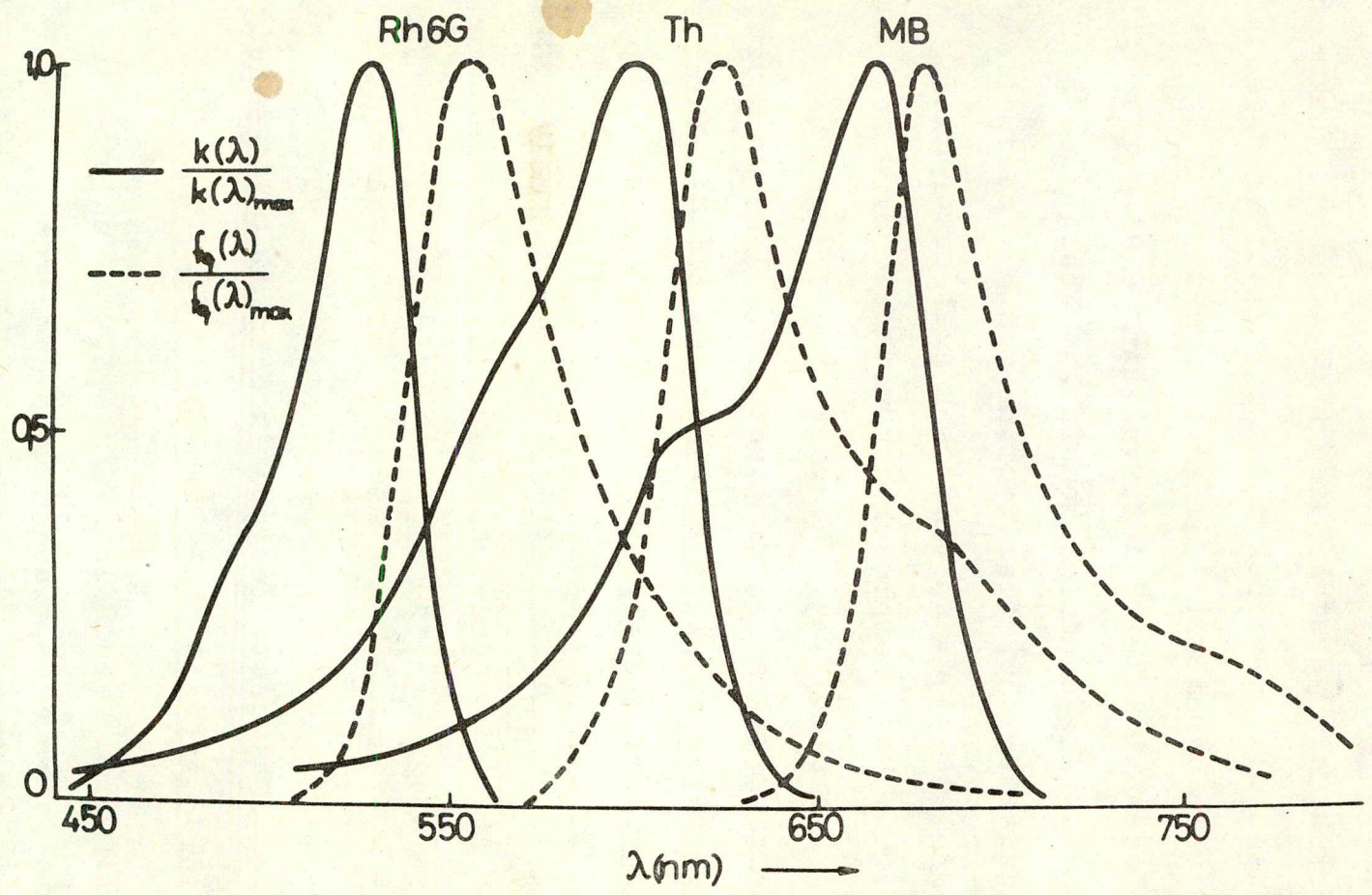


A metilénkék abszorpciós spektrumának alakját vizes oldatokban a festék monomer formája határozza meg, ill. a monomer-dimer formák aránya.

A 2. ábrán a Th, Rh 6G és a MB festékek $5 \cdot 10^{-6}$ M/l koncentrációju vizes oldatainak normált, szobahőmérsékleten meghatározott abszorpciós és emissziós spektrumai vannak feltüntetve. Látható, hogy ezen festékek spektrumai éppen abban a szinképtartományban helyezkednek el, amelyben a fotoszintetizáló pigmenteké, és a spektrumok átfedése is jó közelítéssel olyan mértékű, mint a klorofillok, ill. a járulékos pigmentek esetén.

2.4. Paraméterek a micellarendszer stabilitásának vizsgálatához

Vizsgálataink során a detergensként alkalmazott nátrium-lauryl-szulfátot a Fluka-cégtől kapott állapotban további tisztítás nélkül alkalmaztuk. A festé-



2. ábra

keket az abszorpciós spektrumok állandóságáig alkoholból való többszöri kristályosítással készítettük. Oldószerként kis vezetőképességű vizet használtunk, amelyet desztillált viznek három fokozatu kvarc-desztillálón való ujradesztillálásával nyertünk. A desztilláló valamennyi alkatrészét, valamint a víz és az oldatok tárolására használt lombikokat Abegg-féle gőzölési eljárással [50] tisztítottuk meg a vízben oldódó szennyeződésektől. Az oldatok készítésekor mindig ügyeltünk arra, hogy betartsuk a következő sorrendet: először a festéket /vagy Th, vagy Rh 6G, vagy MB/, utána a detergens törzsoldatát pipettáztuk lombikba, ezután pedig a rendszert kívánt térfogatra töltöttük fel vezetőképességi vízzel.

A detergens koncentrációja $0-8 \cdot 10^{-3}$ mol/l között változott, azaz egy sorozaton belül a detergens koncentrációja 0 ; $2 \cdot 10^{-3}$; $2,5 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$; $3,5 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $6 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l volt.

Az alkalmazott festékek koncentrációját mindig $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l-re választottuk.

Ilymódon háromféle rendszert vettünk vizsgálatba: Thionin-detergens-, rhodamin 6G-detergens-, és metilénkék-detergens-rendszert.

Méréseink során az egyik paraméter az állandó hőmérséklet volt. Vizsgálataink három hőmérsékleten, 30°C ,

50°C és 70°C-on folytak. Az állandó hőmérséklet melletti vizsgálatainkat összekapcsoltuk azzal, hogy az oldatokat bizonyos ideig sötétben, ill. megvilágítva tartottuk.

Megvizsgáltuk, hogy az oldatok állandó hőmérsékleten, de sötétben tartva, mennyire stabilak. A sötétben tartást /állandó hőmérsékleten/ egy szárítószekrény alkalmazása tette lehetővé [50] .

Vezetőképességi és optikai méréseinket meghatározott időpontokban végeztük. A már említett fizikai jellemzőket mértük az oldatok elkészítésének időpontjában, valamint 6 órának /néhány/ négyzetszámú többszörösében, tehát az oldat-készítés után $0^2 \cdot 6 = 0$; $1^2 \cdot 6 = 6$; $2^2 \cdot 6 = 24$; $3^2 \cdot 6 = 54$ és $4^2 \cdot 6 = 96$ óra elteltével. Az időpontválasztásokat az indokolta, hogy egyrészt viszonylag kisebb és nagyobb időtartam után is szeretnénk volna a kitűzött jellemzők változását ismerni, másrészt praktikus /mérés-technikai/ okok is közrejátszottak ebben.

A vizsgálatok második felében az oldatokat fénybesugárzásnak tettük ki. Hogy az állandó hőmérsékletet biztosítsuk, ekkor is szárítószekrényt alkalmaztunk, benne egy 125 W-os, fehér fényt szolgáltató TUNGSRAM-LARGIPHOT izzóval. Az oldatokat tartalmazó lombikokat az izzótól kb. egyenlő távolságra, 25 cm-re helyeztük el. Ebben a távolságban a megvilágítás erőssége

1500 lux volt. Mivel az izzó az oldatokat az időtartam növekedtével egyre jobban felmelegítette, valamint, hogy a szárítószekrény hűtéséről gondoskodni nem tudtunk, az állandó hőmérsékleten való tartást - megvilágítás mellett - csak 70° -on tudtuk biztosítani.

Összegzésül tehát: a három alkalmazott festéknek megfelelő 3 sorozat, /a detergens koncentrációjának 8 féle választása miatt/ összesen 24 oldat fajlagos vezetőképességét, abszorpciós és emissziós spektrumát vizsgáltuk meg 5 különböző időpontban, sötétben tartva, ill. fényel besugározva, három / 30°C ; 50°C ; 70°C /, ill. egy / 70°C / hőmérsékletértéken.

3. KISÉRLETI MÓDSZEREK

3.1. Vezetőképesség-mérés

Valamely l hosszúságú és /mindenütt egyenlő/
A keresztmetszetű fémhuzal ellenállása

$$R = \varrho \frac{l}{A} , \quad /3.1.1./$$

ahol ϱ az anyagi minőségtől függő specifikus /fajlagos/ ellenállás. Ennek reciproka a specifikus elektromos vezetőképesség: $\kappa = \frac{1}{\varrho}$. Dimenziója, pontosabban egysége: $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

A /3.1.1./ összefüggés elektrolitekre is érvényes, azaz az elektroliteknél mért R , felfogható az elektrolit anyagi minőségétől függő ϱ és a mérőcella geometriai méreteitől függő $C = \frac{l}{A}$ "ellenállás-kapacitás", vagy más néven "cellaállandó" szorzataként. Így

$$R = \varrho C, \quad \text{ill.} \quad R = \frac{1}{\kappa} \cdot C . \quad /3.1.2./$$

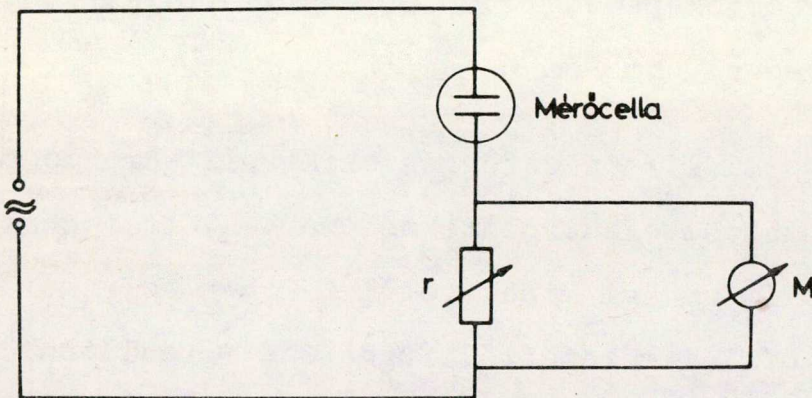
Eszerint az elektrolit κ specifikus vezetőképességének mérése két lépésből, R és C mérésekből áll. Az l és A geometriai meghatározása nehézkes lenne, ezért C -t ismert κ -ju oldat ellenállásának mérése útján határozzuk meg. C meghatározásához a készülékhez mellékelte leírásnak megfelelően 1 n; 0,1 n; 0,01 n KCl-oldatot alkalmaztunk.

C ismeretében tehát egy elektrolit κ specifikus vezetőképességét a

$$\kappa = C \frac{1}{R} \quad /3.1.3./$$

összefüggés adja meg.

Vezetőképességi méréseinknél OK-102 /Radelkis/ típusu konduktométert alkalmaztunk. Ennek működése /lásd a 3. ábrát/

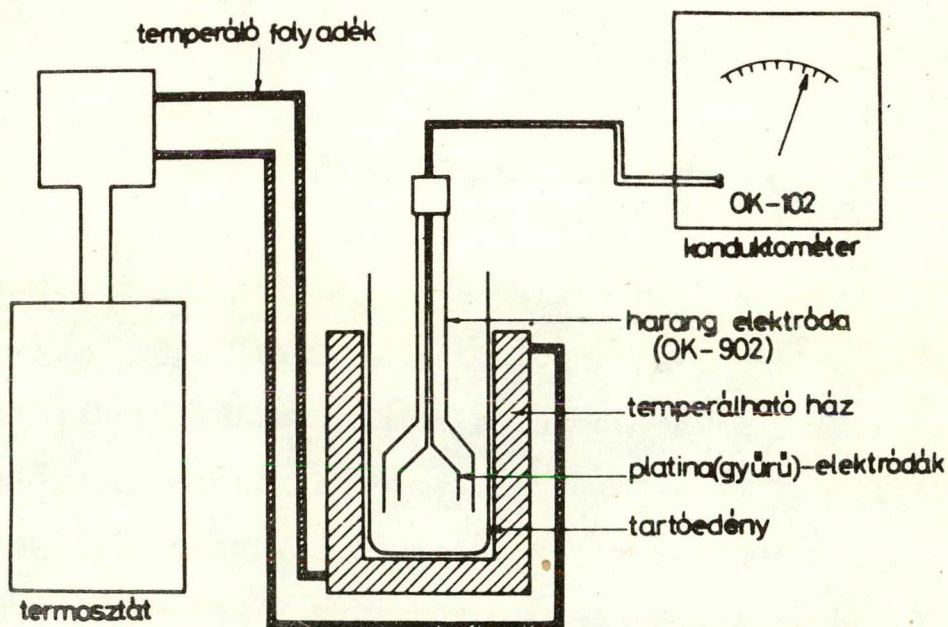


3. ábra

azon alapszik, hogy a mérendő oldatba egy jól definiált, indifferens elektród párt /mérőcella/ merítünk, és az ezen létrejövő feszültségesezt mérjük. A feszültség mérése a 3. ábrán vázolt kapcsolási rajz alapján történik: az r ellenállás változtatása lehetővé teszi a mérés határ szükséges kiterjesztését. Az

M műszer az $\frac{1}{R}$ értékének Siemens /ohm⁻¹/-ben történő közvetlen leolvasását biztosítja.

A mérésekhez OK-902 típusu mérőcellát /harang-elektrodát/ alkalmaztunk, ez a harangelektroda tartalmazza a platinagyűrüket, amelyek jól definiált és állandó elektródafelülettel rendelkeznek. A platinagyűrüket felületnövelés céljából platinakorommal vonták be.



4. ábra

Mint ismeretes az elektrolitek vezetőképessége a hőmérséklettel nagymértékben változik. Az állandó hőmérsékleten való tartást mérés közben egy, a mérő-

edényt körülvevő temperálható ház alkalmazásával biztosítottuk. A termosztálást Ministat /Tip 607/ típusu termosztáttal végeztük. A mérőberendezés elrendezését a 4. ábra mutatja.

Pontos mérésekhez speciális módon desztillált vizet, un. vezetőképességi vizet / $\kappa = 1-2 \cdot 10^{-6}$ ohm⁻¹cm⁻¹/ használtunk, mivel különben a közönséges desztillált víz, meglehetősen nagy fajlagos vezetőképessége befolyásolná, zavarná a mérések pontosságát.

3.2. Abszorpciós spektrumok felvétele

Abszorpciós szinképek meghatározására az un. abszorpciós mérések szolgálnak. LJOVSIN [51] meghatározása szerint abszorpciós szinképnek nevezzük az anyag elnyelési képességét jellemző, a fényrezgések tartományába eső sugarakra vonatkozó abszorpciós együtthatók összességét. Az oldatok fényelnyelő képessége a hullámhossztól függő k/λ abszorpciós együtthatókkal jellemezhető.

Ha egy oldaton keresztül haladó párhuzamos, monokromatikus fénysugár, amelynek vákuumbeli hullámhossza λ , az igen kicsiny l szakaszon történő áthaladás után intenzitásának $k/\lambda \cdot l$ részét veszti el az ab-

szorpció következtében, akkor a kilépő intenzitás

$$I = I_0 e^{-k/\lambda/l} \quad , \quad /3.2.1./$$

ahol I_0 az l rétegbe belépő fény intenzitása. Ily módon a különböző λ -hoz tartozó k/λ értékek összessége, azaz a $k = k/\lambda$ az un. abszorpciós szin-
kép.

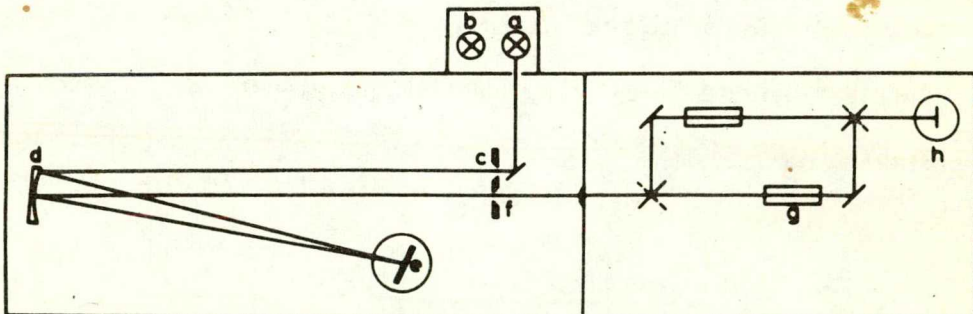
/3.2.1./ alapján

$$k/\lambda = \frac{1}{lge} \cdot \frac{1}{l} \cdot \lg \frac{I_0}{I} \quad ,$$

azaz

$$k/\lambda = 2,3026 \cdot \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I} \quad . \quad /3.2.2./$$

A /3.2.2./ formula alapján k/λ meghatározását $\lg \frac{I_0}{I}$ mérésére vezetjük vissza.



5. ábra

Abszorpciós méréseinkhez egy Optica Milano CF-4DR típusu, regisztrálós spektrofotométert használtunk. A készülék optikai sugármenetét az 5. ábra mutatja.

A lámpaházban elhelyezett két lámpa egyike a wolfram-lámpa: látható tartományra; b hidrogén-lámpa: az ultraibolya tartományra/ által emittált fény egy optikai rendszer segítségével a c belépő résen keresztül a d kollimátor tükörre kerül, amely azt az e síkrácsra reflektálja, ahonnan, miután ott spektrálisan felbontódott, visszatér a kollimátor tükörre és az f kilépő rés síkjában létrehozza a spektrumot. Az f kilépő rés által kiválasztható és azáltal határolt monokromatikus fénysáv keresztül halad az útjába helyezett g vizsgálandó mintán és az áthaladó fény a h fotoelektronsokszorozóra esik, amelyet egy regisztráló berendezéssel kapcsolnak össze.

A minták állandó hőmérsékleten való tartását egy temperálható küvettatartó alkalmazásával oldottuk meg. Temperálásra U-10 Höppler-típusu termosztátot alkalmaztunk.

3.3. Emissziós spektrumok felvétele

Emissziós szinképnek nevezzük az anyag által kisugárzott energia eloszlásnak /vagy kisugárzott kvan-

tumok eloszlásának/ a rezgésszám /hullámhossz/ szerinti függvényét [51] .

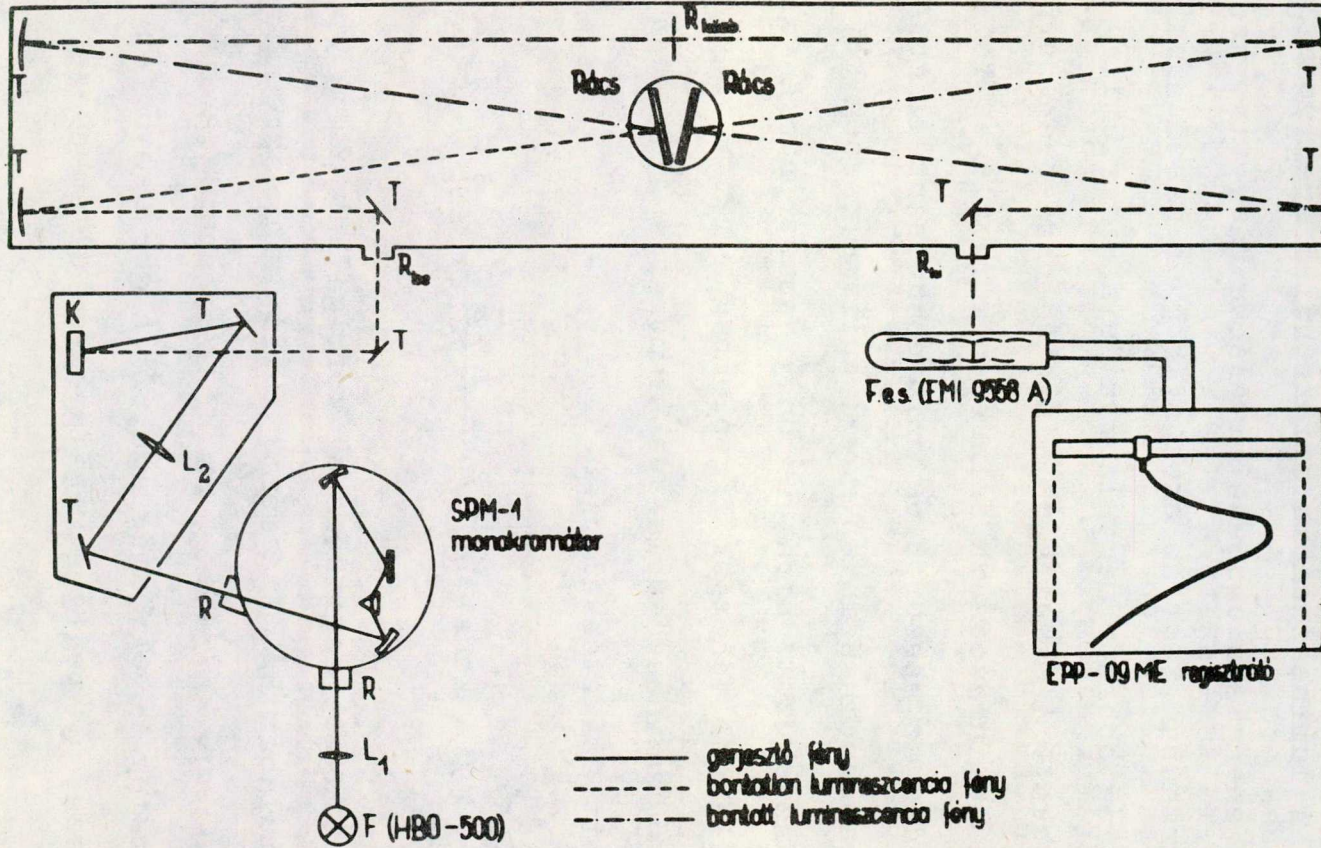
A lumineszcencia szinképből a spektroszkópba jutó energia eloszlása általában más, mint az eredeti sugárzásban. Ezt az okozza, hogy a másodlagos elnyelés legtöbbször megváltoztatja a kísérletileg kapott adatokat. A másodlagos elnyelés oka az abszorpció és a lumineszcencia szinképének részleges fedése. Az átfedés az abszorpció szinkép hosszuhullámu és a lumineszcencia szinkép rövid hullámu részén következik be. Az okozott hibát az un. reabszorpcióra való korrigálással vehetjük figyelembe. A mért, vagyis az un. külső lumineszcencia-spektrumokat a [10] -ben részletezett számítás alapján az

$$f_q / \lambda' / = \text{konst } B / \lambda' / \cdot \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-\lambda(\alpha + \beta)}} \cdot \frac{1}{\alpha} \quad /3.3.1./$$

összefüggés segítségével korrigálhatjuk. A /3.3.1./ formulában $B / \lambda' /$ a mért, külső lumineszcencia-spektrum, $\alpha = k / \lambda / \ell$ és $\beta = k / \lambda' / \ell$, ahol ℓ a lumineszkáló réteg rétegvastagsága, λ a gerjesztő fény hullámhossza, λ' pedig a megfigyelés hullámhossza.

$\frac{1}{\alpha}$ értékét adott gerjesztő hullámhossz mellett belefoglalhatjuk a spektrofotométer adataitól és op-

DFSZ-12 spektrofotométer



6. ábra

tikai elrendezésétől függő, de a hullámhossztól független konstansba.

Méréseinkhez a szovjet gyártmányú DFSz-12-típusú spektrofotométert használtuk. Ez a készülék a látható tartományban /3600 Å - 8000 Å/ a gyengén világító anyagok spektrumának felvételére igen alkalmas.

A készülék alapegységei /6. ábra/ a tartozékokkal:

- a./ Higanylámpa, SPM-1 típusú monokromátorral és mintatartó házzal,
- b./ DFSz-12-típusú spektrofotométer,
- c./ EPP-09 ME regisztráló berendezés

a./ Higanylámpa, SPM-1 monokromátor és mintatartó ház

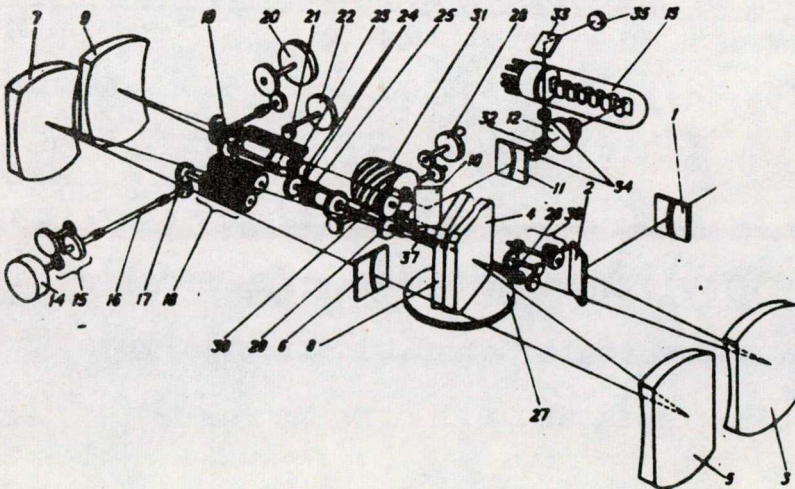
Gerjesztésre HBO-500 jelű, 500 W-os higanylámpát használtunk. A monokromatikus gerjesztést egy SPM-1-es prizmás monokromátorral biztosítottuk. A monokromátor által előállított monokromatikus fényt az L_2 lencsével a K küvettatartóban elhelyezett küvetta elülső felületére képeztük le.

A lámpa fényingadozását uránüveg spektrumának regisztrálása és annak felhasználása révén sikerült figyelembe venni.

Az alkalmazott rétegvastagság minden esetben 1 cm volt.

b./ DFSz-12 spektrofotométer

A készülék egy kettős monokromátor. Diszperziós rendszere két, egyforma reflexiós rácsot tartalmaz, amelyek egy közös középpont körül, állandó szögsebességgel forgathatók. A készülék felépítése olyan, hogy a centrális fénysugár mindkét rácsra ugyanazon szög alatt esik be. A kettős bontás következtében - mivel a diszperzió a bontásnál megnövekszik - a kilépő fény nagymértékben monokromatikussá válik.



7. ábra

Az optikai-kinematikai rendszer sémáját a 7. ábra

mutatja. A készülék a következő módon működik.

Az /1/ bemenő-rés a /3/ parabola-tükrös objektív fókuszsjában helyezkedik el. A fény a /2/ siktükör segítségével a /3/ objektívre jut. Ez az objektív a /4/ rácásra párhuzamos fénynyalábot juttat. A rács bontja a fényt, amelyet az /5/ objektív összegyűjt. Ennek az objektívnek a fókuszsjában a /6/ közbenső rész helyezkedik el. A monokromatikus fény ezen a résen áthaladva, a /7/ parabola tükrör segítségével a /8/ rácásra jut. Bontás után a /9/ parabola-tükrös objektív és a /10/ siktükör segítségével a fény a /11/ kilépő részre esik. A /12/ leképező rendszer a fényt a /13/ fotoelektronsokszorozóra irányítja.

A két diffrakciós rács ugyanazon asztalon helyezkedik el és a /14/ szinkronmotorral forgatható. A motor sebessége 8 különböző értékre állítható be. Mi a két legnagyobb sebesség választása mellett dolgoztunk, ami $3 \text{ \AA}/\text{perc}$, ill. $6,1 \text{ \AA}/\text{perc}$ értéknek felel meg. A motor sebességének változtatásával tehát az érhető el, hogy egy adott lumineszcenciaspektrum változó idő alatt vonuljon el a kilépő rész előtt. A "tul" gyors regisztrálás némi torzítást okoz a spektrumon. Vizsgálataink szerint a második legnagyobb sebesség látszik a legoptimálisabbnak, mivel még elég gyors és mégis torzítatlan spektrum-felvételt eredményez. A /36/ rendszer egyen-

lő időközű marker -jeleket szolgáltat, ami a hullámhossz-meghatározást teszi lehetővé. Detektálásra EMI 9558 típusu fotoelektronsokszorozót alkalmaztunk.

c./ A regisztráló egység

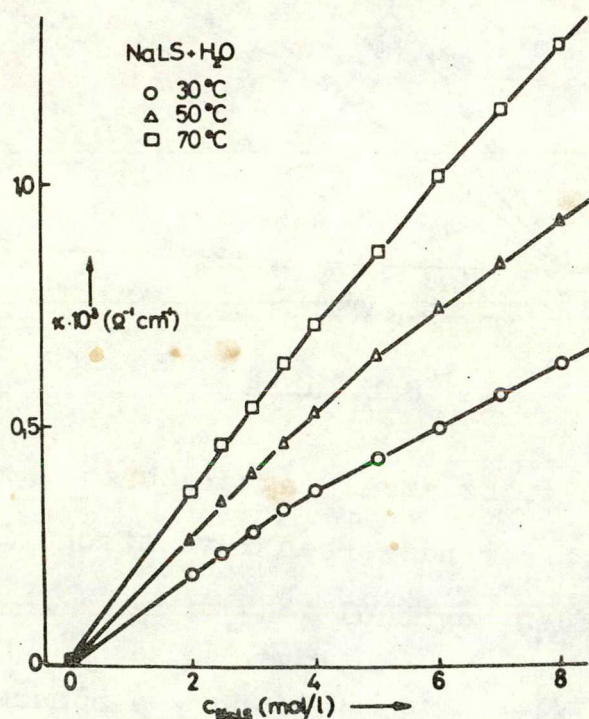
Regisztrálásra külön egység szolgál, ennek alsó részén az erősítő és a tápegység /az alacsony- és magasfeszültségű stabilizátorokkal együtt/, felső részén a kompenzográf nyert elhelyezést. Méréseinknél a regisztráló-papír sebessége 1440 mm/óra volt.

Az állandó hőmérséklet melletti mérést temperálható küvettatartó-ház alkalmazásával értük el. Temperálásra itt U-10 Höpper-típusú ultratermosztátot alkalmaztunk.

4. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

4.1. Vezetőképességi mérések eredményei

A vizsgált három festék-detergens-rendszer /Th+NaLS; Rh 6G+NaLS; MB+NaLS/ vezetőképességét - három különböző hőmérsékleten - a NaLS koncentrációja függésében vizsgáltuk. A 8.a., 8.b., 8.c. és 8.d. ábrán - rendre - a tiszta NaLS-ot, a thionint, a rhodamin 6G-t és a metilénkékét tartalmazó rendszerek fajlagos vezetőképesség-

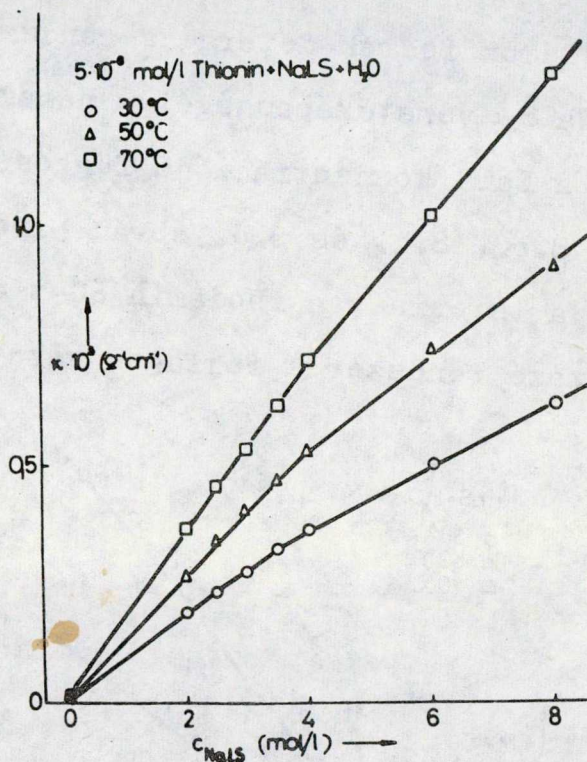


8.a. ábra

geit tüntettük fel egyrészt a detergens-koncentráció, másrészt a hőmérséklet függvényében.

Az ábrákról jól látható, hogy a mért vezetőképess-

ségi értékeket összekötő egyenesek menetében egy törés van, ez felel meg a c.m.c. értékének. Másrészt látható, hogy a c.m.c. után a görbék meredeksége kisebb,

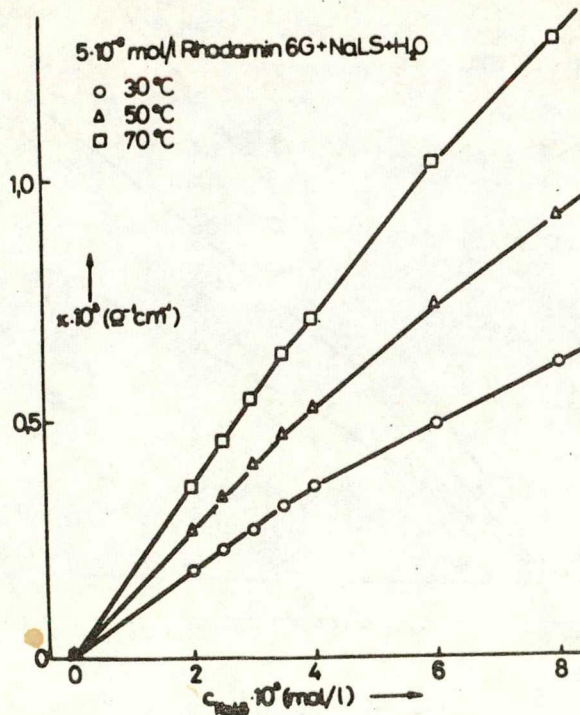


8. b. ábra

mint előtte volt. Ez azzal magyarázható, hogy a c.m.c. fölött kevesebb a rendszerben levő szabad ion, tehát a micellaképződés megindult.

Megfigyelhető még az is, hogy a hőmérséklet növekedtével a görbéken levő behajlás mértéke egyre csökken, egyre kevésbé kifejezett, ez annak tudható be, hogy magasabb hőmérsékleten a micellizáció kisebb mértékű /2.2. pont, 21. oldal/.

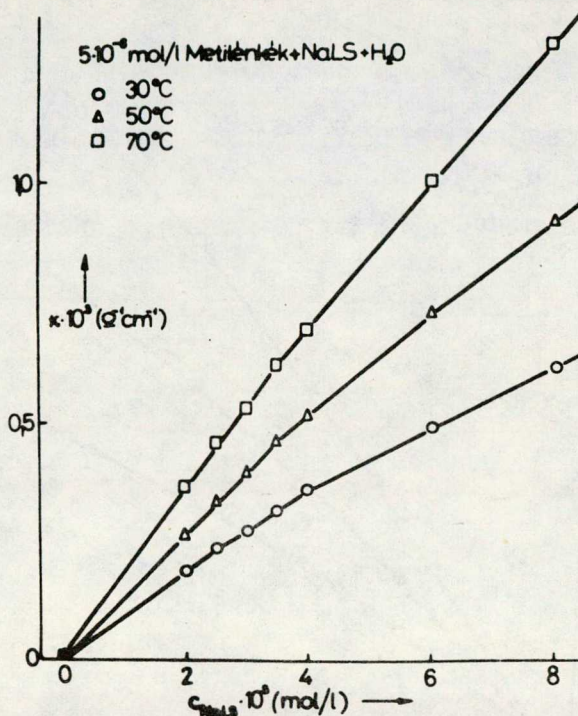
A rendszerek c.m.c. értékeinek pontos meghatározása ugyan nem volt feladatunk, de az ábrákról le-



8. c. ábra

olvasható, hogy a festéket nem tartalmazó, tehát tiszta detergens rendszer c.m.c.-je a hőmérséklettől függetlenül a $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l tartomány körül, míg a festéket is tartalmazó rendszerek c.m.c. értékei a rendszerbe vitt festéktől és a hőmérséklettől függetlenül kb. $3,5-3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l értéknél van.

Az a tény, hogy a festéket tartalmazó rendszerek c.m.c.-je eltér a tiszta detergensétől, a már említett indukált micellaképződésnek tudható be /2.2. pont, 24. oldal/.



8.d. ábra

Az eddig elmondottak igen jó összhangban vannak a HEVESI és munkatársai által közöltekkel [19] , [22] , [29] .

A különböző rendszereket állandó hőmérsékleten sötétben tartottuk az oldat készítésétől számított 96 órán át, miközben adott időpontokban mértük a rendszerek vezetőképességét.

A mérések során azt találtuk, hogy a sötétben tartás a detergenst is tartalmazó rendszerek vezető-

képességét nem változtatta meg. Tehát a sötétben tartás a rendszerek vezetőképességére nézve közömbös paraméter.

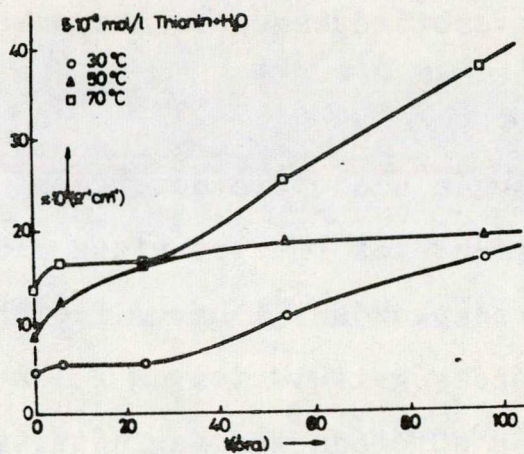
Érdekes változás adódott a detergenst nem tartalmazó, tehát a festékek tiszta, vizes oldatainak vezetőképességére vonatkozóan. A három festék vizes oldatainak vezetőképességeit tüntettük fel a 9.a., 9.b. és 9.c. ábrákon, a sötétben tartás időtartama függvényében. Az ábrákon feltüntetett három-három görbe a három választott hőmérséklethez tartozik.

A görbék mindegyikét egy-egy "telítési" görbének foghatjuk fel. Különösen vonatkozik ez a 9.a. ábra 50°C -on, a 9.b. ábra 70°C -on és a 9.c. ábra 30°C -on felvett görbéire.

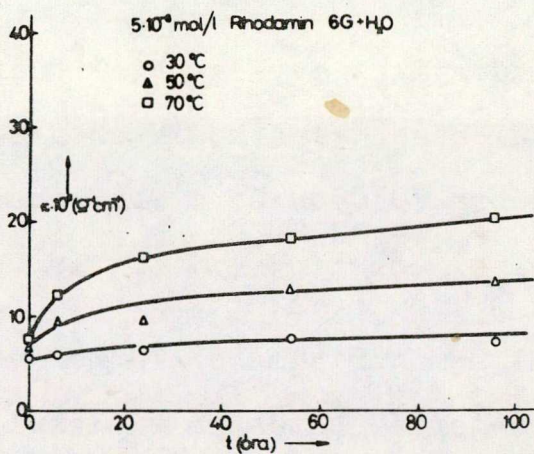
A detergenst nem tartalmazó oldatok vezetőképességeinek a sötétben-tartás hatására kialakuló telítettségi jellegére jelenleg magyarázatot adni nem tudunk. A jelenség okának felderítése érdekes lenne, bár ez inkább kémiai, mint fizikai probléma.

A későbbiekben a vizsgált rendszereket állandó hőmérsékleten / 70°C -on/ megvilágítva tartottuk az oldat elkészítésének időpontjától számított 96 órán át.

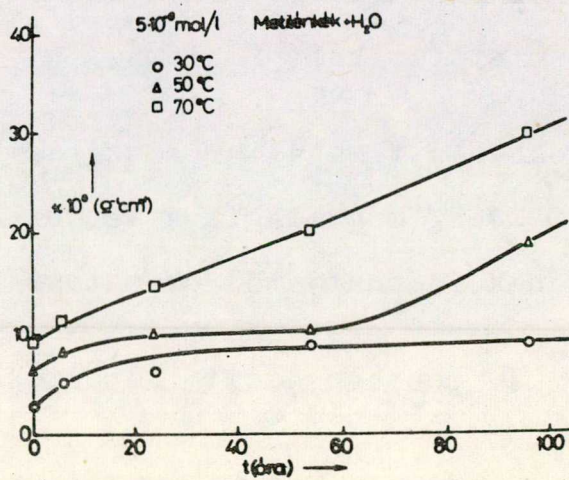
Közben a 2.4. pontban adott időpontokban mértük



9.a. ábra



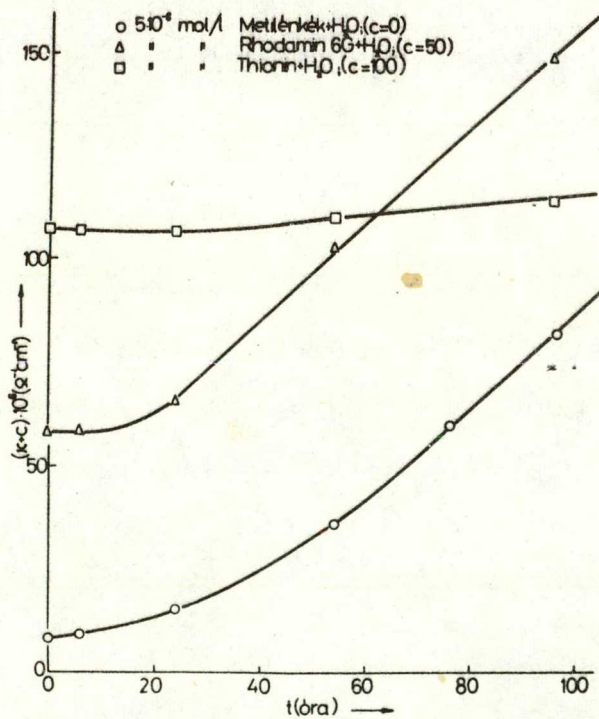
9.b. ábra



9.c. ábra

az oldatok fajlagos vezetőképességeit. A mérések eredményei azt mutatták, hogy bár az oldatok - különösen a thionint és a metilénkéket tartalmazók - "fakulnak", fehérednek /lásd abszorpciós-mérések/, de vezetőképességeikben - kivéve a festéket tartalmazó tiszta, vizes oldatokat - változást nem tapasztalhattunk.

A 10. ábra a festéket tartalmazó, vizes oldatok vezetőképességeinek függését mutatja, a megvilágítás



10. ábra

időtartamának függésében.

A metilénkéket és rhodamin 6G-t tartalmazó vizes oldatok vezetőképességei - az ábráról jól lát-

ható módon - rohamosan nőnek. Ezzel szemben, a thionint tartalmazó oldat vezetőképessége gyakorlatilag konstans értéken marad. Ez elég meglepőnek látszik, főleg, ha - majd mint látni fogjuk - az abszorpciós tulajdonságokat is figyelembe vesszük, ugyanis mind a metilénkék, mind a thionint tartalmazó oldatoknál - megvilágítás hatására - olyan fotokémiai változások következnek be, amelyek - főként a vizes oldatokban - festékek elszintelenedéséhez vezetnek. Ezzel szemben a rhodamin 6G-t tartalmazó vizes oldat megvilágítás hatására nem szintelenedik el, vezetőképessége mégis igen megnő a megvilágítás időtartamával szinte egyenes arányosan.

Összegezve megállapítható, hogy a vezetőképességi mérések eredményei alapján a vizsgált rendszerek stabilaknak mondhatók, különösen a c.m.c. feletti koncentráció-tartományban.

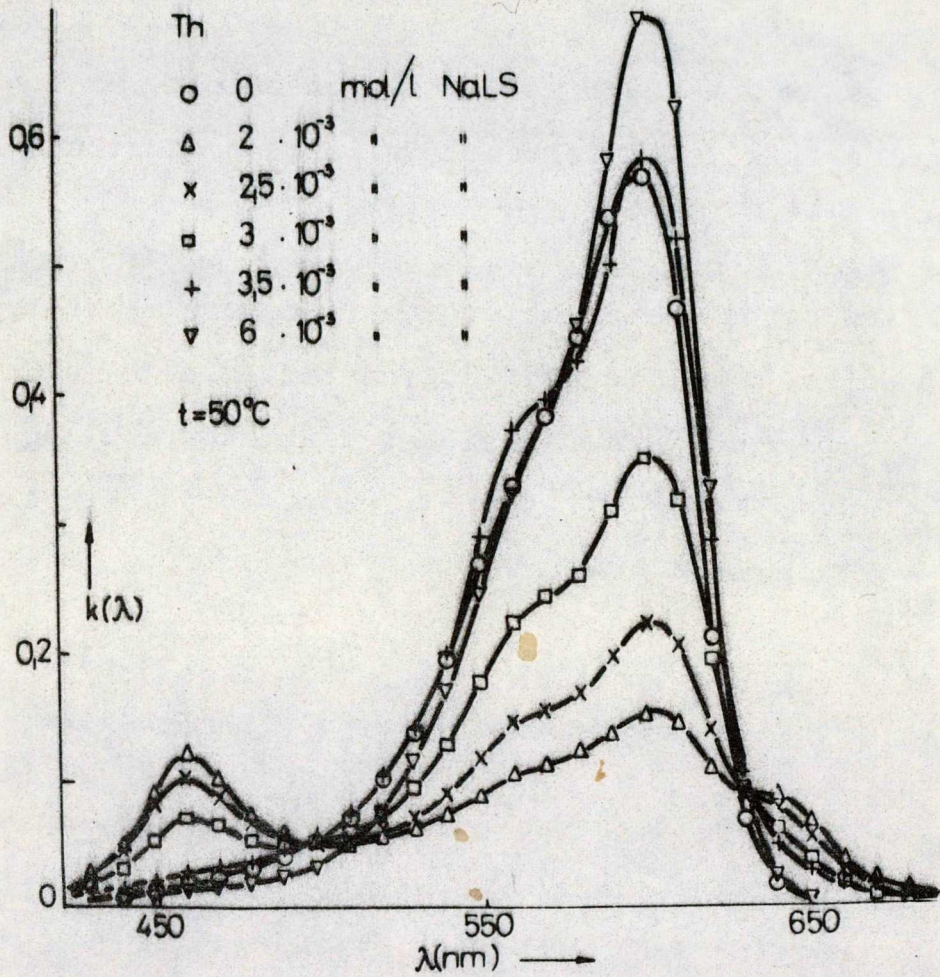
4.2. Abszorpciós mérések eredményei

A vezetőképességi mérésekhez hasonlóan, az abszorpciós spektrumok felvételével azt igyekeztünk szemmel kísélni, hogy

- a./ az egyes festék-detergens rendszerek abszorpciós tulajdonságait hogyan változtatja meg a detergens koncentrációja, azaz milyen újabb sávok létrejötte várható az abszorpciós spektrumokban,
- b./ az egyes festék-detergens abszorpciós sávok értékeit hogyan befolyásolja a hőmérséklet,
- c./ milyen változások következnek be akkor, ha a rendszereket sötétben tartjuk, és hogy a fényvel történő besugárzás milyen hatással van a vizsgált rendszerek abszorpciós tulajdonságaira?

A thionin-detergens rendszerek abszorpciós tulajdonságai

A 11. ábrán az $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l thionint tartalmazó oldatok abszorpciós spektrumait tüntettük fel, 50°C -on, annak illusztrálására, hogy a detergens koncentráció függvényében nemcsak az abszorpciós spektrumok helyzete, hanem azok alakja is megváltozik.



11. ábra

Látható az ábráról, hogy a detergensnek a rendszerbe való bevitele az abszorpciós tulajdonságok erőteljes csökkenését vonja maga után. A detergens koncentráció növelésével a rendszer abszorpciós maximumának értéke növekszik, és a c.m.c.-nél, ill. annál nagyobb detergens koncentrációknál eléri, ill. meghaladja a vizes oldat abszorpciós maximumának ér-

tékét. A c.m.c.-nél nagyobb koncentrációknál pedig gyakorlatilag függetlenné válik a detergens koncentrációjától.

Az előzőekben ismertetett és a 11. ábrán bemutatott eredményt a következőképpen értelmezhetjük: a detergensnek a rendszerbe való bevitelével a detergens és a festékmolekulák között erős kölcsönhatás lép fel, és festéket, ill. detergenst tartalmazó, vízben oldhatatlan, a festék α -sávjában nem abszorbeáló, komplex sók keletkeznek, amelyek jelenlétét több szerző centrifugálással ki is mutatta. Nagyobb detergens koncentrációknál ezek a komplex sók feloldódnak, az addig abszorpcióra nem képes molekulák szabaddá válnak, és visszaáll az eredeti abszorpciós szinkép.

A 11. ábráról az is látható, hogy a detergensnek a rendszerbe történő bevitelével az abszorpciós spektrumok a vizes oldat abszorpciós spektrumához viszonyítva a hosszabb hullámok felé tolódnak el, mintegy 3-4 nm-rel; a detergens koncentrációjától praktikusán függetlenül.

Az ábráról jól látható az is, hogy a thionin oldatok abszorpciós spektrumaiban több abszorpciós helyi-maximum /abszorpciós sáv/ figyelhető meg. A fő-maximum, vagy α -sáv 600 nm körül jelenik meg /ennek eltolódására vonatkozik a fentebb említett 3-4 nm/. E \

sáv megjelenése a festék monomerek jelenlétének tudható be. 565 nm-nél megfigyelhető a β -sáv, amely a thionin dimerektől származó helyi-maximum, amit az abszorpciós spektrumokban fellelhető "váll" jelez nagyobb detergens-koncentrációknál. Ez a váll egyre kevésbé kifejezett lesz kis $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l/ detergens koncentrációknál.

Kisebb detergens-koncentrációknál az abszorpciós spektrumokban egy rövidhullámú sáv / γ -sáv/ megjelenése figyelhető meg, 465 nm-nél. Ezen sáv a rendszerben kialakuló festék-detergens komplex sók kialakulásának tulajdonítható. Végül 640 nm-nél egy hosszuhullámú sáv, az ún. δ -sáv jelenik meg, amely a magasabbrendű festék-aggregátum kialakulásával magyarázható.

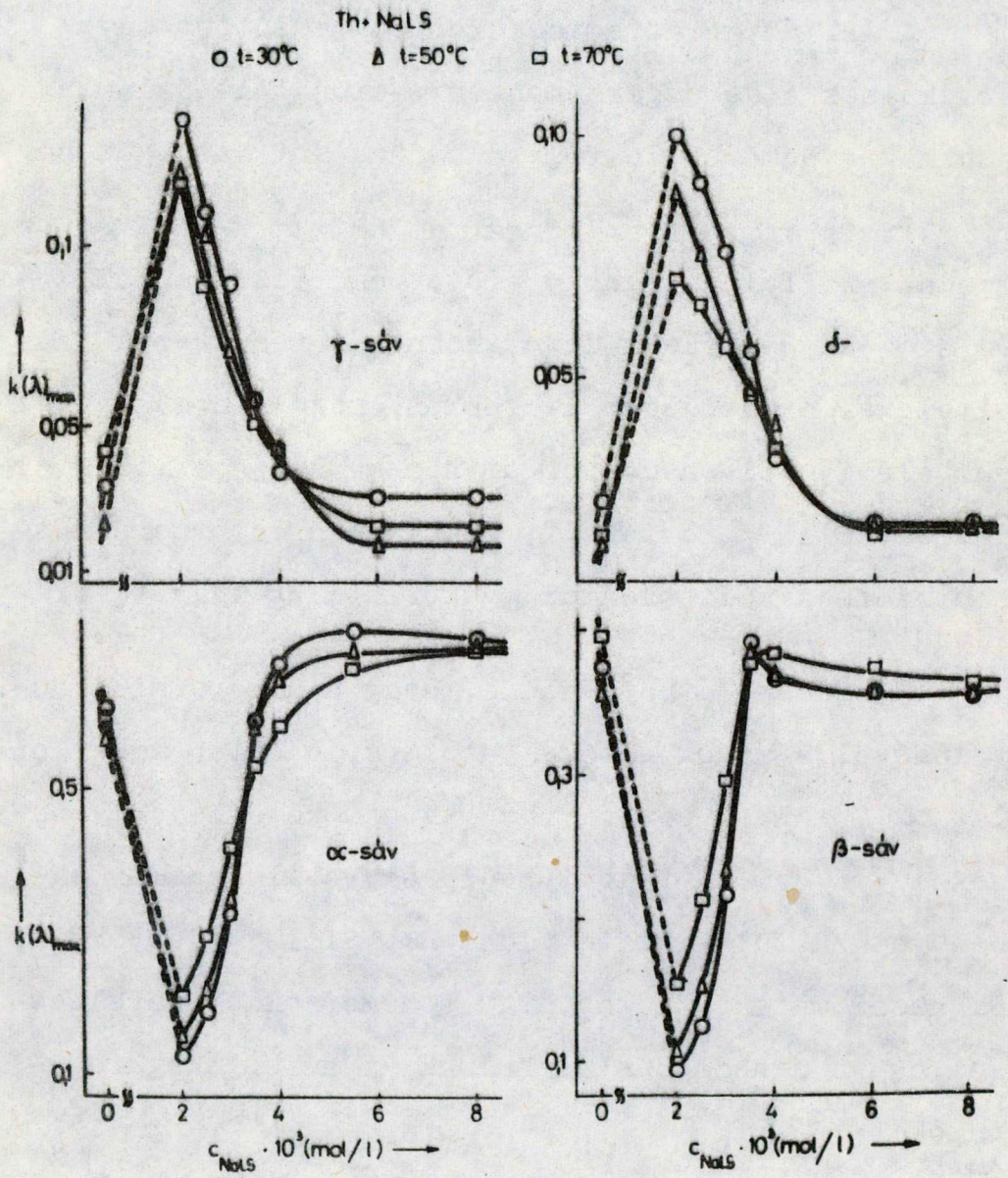
A 11. ábráról az is látható, hogy a különböző detergens-koncentrációju oldatok abszorpciós görbéi a γ -sáv közelében, kb. 500 nm-nél, egyetlen pontban metszik egymást. Ezt a pontot szokás izobesztikus pontnak nevezni. Felléptét azzal magyarázhatjuk, hogy a vizsgált oldatokban a festék csak monomer és dimer állapotban, valamint a detergenssel képzett komplex sók formájában van jelen, ezek a formák pedig éppen az izobesztikus pontban, ill. az ehhez tartozó detergens koncentrációnál vannak egyensúlyban.

Arra vonatkozóan, hogy az abszorpció tulajdonság megváltozása valóban a komplex sók, ill. az aggregátumok jelenlétére utal, hőmérsékleti vizsgálatokat végeztünk.

A 12. ábrán az egyes, fentebb említett sávok értékeinek a detergens koncentrációjától, valamint azoknak a hőmérséklettől való függését mutatjuk be. Az ábra alapján az α -, ill. β -sávról a következők mondhatók. Látható, hogy adott hőmérsékleten az α - és a β -sáv értéke a detergensnek a rendszerbe való vitelével erőteljesen lecsökken, majd a c.m.c. körül eléri, ill. a c.m.c. után meghaladja a vizes oldat α , ill. β értékeit, miközben a detergens koncentrációja változásától gyakorlatilag független.

Másrészt látható az is, hogy a hőmérséklet növelésével e sávok értékei a c.m.c. alatt a vizes oldat α , ill. β értékeihez képest kevésbé csökkennek le; a c.m.c. fölött pedig egyre kisebb mértékben jutnak túl a vizes oldat α , ill. β értékein. Ez azzal magyarázható, hogy a hőmérséklet növelésével egyre nehezebben alakulnak ki a festékaggregátumok.

A γ - és δ -sávokról a 12. ábra alapján megállapítható, hogy a detergens bevitelével jelennek meg,



12. ábra

azaz esetünkben értékük a $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l detergens-koncentrációnál a legnagyobb. A rendszerben megjelenő - a vízben oldhatatlan festék-detergens sók jelenlétének tulajdonítható - γ -sáv a NaLS koncentrációja növelésével csökken, majd a c.m.c. feletti koncentrációknál gyakorlatilag eltűnik. Ugyanez állapítható meg a - magasabbrendű /polimer/ festék-aggregátumnak tulajdonítható - δ -sávról is. Látható az is, hogy a hőmérséklet növelésével a γ - és δ -sávok értékei egyre csökkennek, ill. gyakorlatilag eltűnnek. A komplex sók ugyanis a hőmérséklet emelkedésével egyre inkább feloldódnak, és lehetővé válik a festékmolekulák beépülése a micellákba.

A c.m.c.-nél magasabb detergens-koncentrációknál tehát a rendszerben a bevitt festéknek csak a monomer és a dimer formája van jelen. Igen megkönnyíti a kísérleti eredmények kiértékelését az, hogy a rendszer éppen akkor alkalmazható jól modellként, ha benne a micellák már kialakultak, azaz a c.m.c. felett.

A 12. ábráról jól szembetűnik az is, hogy az α -sávnál a három hőmérsékleten mért görbék egy jól meghatározott pontban metszik egymást. Ez a pont a $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l detergens-koncentrációnál van, tehát igen jól

megközelíti a vezetőképességi méréssel kapott c.m.c. értéket. Bár e módszer közel sem ad olyan pontos eredményt a c.m.c.-re vonatkozóan, mégis joggal állítható, hogy az abszorpciós tulajdonságok hőmérséklettől való függésének tanulmányozása újabb módszer lehet a c.m.c. meghatározására.

A fotoszintézis folyamatainak vizsgálatára alkalmazott in vitro modell, a micella-rendszer stabilitásának mértéke nyilvánvalóan függ attól, hogy a rendszer abszorpciós tulajdonságai hogyan változnak akkor, ha a rendszereket - állandó hőmérsékleten - sötétben tartjuk. A micella-rendszer ezen paramétertől való függését vizsgáló méréseink eredményét a - thionin abszorpciós α -sávja esetében - az I. táblázat mutatja. A táblázat adatai alapján elmondhatjuk, hogy a c.m.c. fölött, tehát a micellák biztos kialakulásával a thionin-detergens rendszer igen stabil, még több napos /96 órás/ sötétben tartás után is. Kis detergens-koncentrációknál azonban az α -sáv értékei a sötétben való tartás idejének növekedésével jelentősen csökkennek a 30°C és 50°C hőmérséklet esetén. 70°C-on a korábban stabil rendszerek sem mutatnak ilyen állandóságot, azaz ezen hőmérsékleten már a nagyobb detergens-koncentrációknál is jelentős abszorpció-csökkenés mutatható ki. A magas hőmérsék-

I. táblázat

A sötétben tartott thionin-detergens rendszerek abszorpció α -sávjainak helyei és értékei

t /°C/	T /óra/	$C_{NaLS} \cdot 10^3$ /mol/l/							
		0	2	2,5	3	3,5	4	6	8
30	0	$\frac{0,610}{600,0}$	$\frac{0,126}{601,0}$	$\frac{0,186}{603,0}$	$\frac{0,324}{603,0}$	$\frac{0,594}{603,0}$	$\frac{0,670}{602,0}$	$\frac{0,716}{603,0}$	$\frac{0,706}{603,5}$
	24	$\frac{0,592}{600,0}$	$\frac{0,104}{604,0}$	$\frac{0,163}{602,5}$	$\frac{0,240}{602,0}$	$\frac{0,407}{603,0}$	$\frac{0,648}{603,0}$	$\frac{0,722}{604,0}$	$\frac{0,731}{603,0}$
	96	$\frac{0,611}{600,5}$	$\frac{0,101}{600,0}$	$\frac{0,134}{603,5}$	$\frac{0,214}{603,0}$	$\frac{0,329}{603,0}$	$\frac{0,616}{603,5}$	$\frac{0,716}{604,0}$	$\frac{0,706}{603,5}$
50	0	$\frac{0,564}{598,0}$	$\frac{0,155}{602,5}$	$\frac{0,221}{602,0}$	$\frac{0,348}{601,0}$	$\frac{0,581}{601,5}$	$\frac{0,645}{601,0}$	$\frac{0,688}{601,5}$	$\frac{0,695}{601,0}$
	24	$\frac{0,559}{597,5}$	$\frac{0,133}{600,0}$	$\frac{0,195}{600,0}$	$\frac{0,281}{601,0}$	$\frac{0,421}{600,5}$	$\frac{0,625}{601,0}$	$\frac{0,690}{601,5}$	$\frac{0,695}{601,5}$
	96	$\frac{0,537}{597,0}$	$\frac{0,125}{599,0}$	$\frac{0,154}{600,0}$	$\frac{0,260}{600,5}$	$\frac{0,366}{601,0}$	$\frac{0,614}{601,0}$	$\frac{0,692}{601,0}$	$\frac{0,692}{601,0}$
70	0	$\frac{0,596}{597,0}$	$\frac{0,208}{602,0}$	$\frac{0,291}{600,0}$	$\frac{0,415}{601,0}$	$\frac{0,527}{601,0}$	$\frac{0,583}{601,5}$	$\frac{0,662}{601,0}$	$\frac{0,685}{600,5}$
	24	$\frac{0,575}{595,5}$	$\frac{0,197}{598,0}$	$\frac{0,241}{600,5}$	$\frac{0,330}{598,0}$	$\frac{0,434}{600,0}$	$\frac{0,523}{600,5}$	$\frac{0,653}{601,0}$	$\frac{0,673}{600,5}$
	96	$\frac{0,492}{595,0}$	$\frac{0,178}{598,0}$	$\frac{0,216}{598,0}$	$\frac{0,283}{600,0}$	$\frac{0,373}{601,0}$	$\frac{0,489}{600,5}$	$\frac{0,628}{600,5}$	$\frac{0,636}{600,5}$

leten tapasztalt kisebb stabilitás már a vezetőképességi mérések alapján is várható, a nagyobb hőmérséklet-tartományban ugyanis a micellizáció mértéke is jelentősen lecsökken.

A rendszerek stabilitása azzal is jellemezhető, hogy míg kicsiny detergens-koncentrációnál - különösen 50°C -on és 70°C -on - az α -sáv maximuma kis mértékben ugyan, de a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el, addig a c.m.c.-nél nagyobb detergens koncentrációknál ilyen eltolódás nem mutatható ki.

A II. táblázatban a 70°C -on fényel besugárzott thionin-detergens rendszerek α - és γ -sávjai maximumhelyének és azok értékének a besugárzás időtartamától való függését foglaltuk össze. Látható, hogy az α -sáv értékei igen eltérnek a sötétben kapott értékektől, ill. azok változásától. Látható, hogy az oldatok tárolása miatt bekövetkező abszorpció-csökkenés mellett a megvilágítás további csökkenést okoz. 96 órás megvilágítás után a c.m.c. alatti detergens-koncentrációknál a rendszerek mindegyike teljesen "kifakul", elszintelenedik, az α -sáv értéke a c.m.c.-ig konstanssá válik. A c.m.c. fölött több mint 50 %-os csökkenés következik be az abszorpció együttható értékében 96 órás megvilágítás után. A rendszereknek a megvilágítás hatására történő megváltozásáért nem a micellák esetleges széttörése,

II. táblázat

A megvilágított thionin-detergens rendszerek abszorpció α -, ill. γ -sávjainak helyei és értékei

$t = 70^{\circ}\text{C}$	α -sáv			γ -sáv		
$C_{\text{NaLs}} \cdot 10^3$ /mol/l/	A megvilágítás időtartama /óra/					
	0	24	96	0	24	96
0	0,596	0,057	0	0,028	0,022	0
	597,0	596,0	-	465,0	465,0	-
2	0,208	0,158	0,044	0,111	0,058	0,022
	602,0	600,0	600,0	461,5	461,0	465,0
2,5	0,291	0,200	0,042	0,090	0,041	0,017
	600,0	600,0	600,0	461,5	463,5	465,0
3	0,415	0,288	0,040	0,070	0,036	0,026
	601,0	600,0	600,0	465,0	465,0	465,0
3,5	0,527	0,347	0,119	0,027	0,032	0,023
	601,0	600,0	600,0	465,0	465,0	465,0
4	0,583	0,366	0,105	0,023	0,025	0,027
	601,0	600,5	603,0	465,0	465,0	465,0
6	0,662	0,520	0,204	0,023	0,036	0,022
	601,0	600,5	601,0	465,0	465,0	465,0
8	0,685	0,547	0,337	0,023	0,025	0,006
	600,5	600,5	601,5	465,0	465,0	465,0

szétesése okolható, hanem a festéknek, a thionin-nak a megvilágítás hatására bekövetkező fotokémiai változása. Ezt látszanak bizonyítani a vezetőképességi eredmények is, nevezetesen az, hogy a vezetőképességi értékek megvilágítás hatására csak a vizes oldatnál változtak, a detergenst is tartalmazóknál nem, így a c.m.c. értéke is ugyanaz maradt, a micellák tehát nem estek szét.

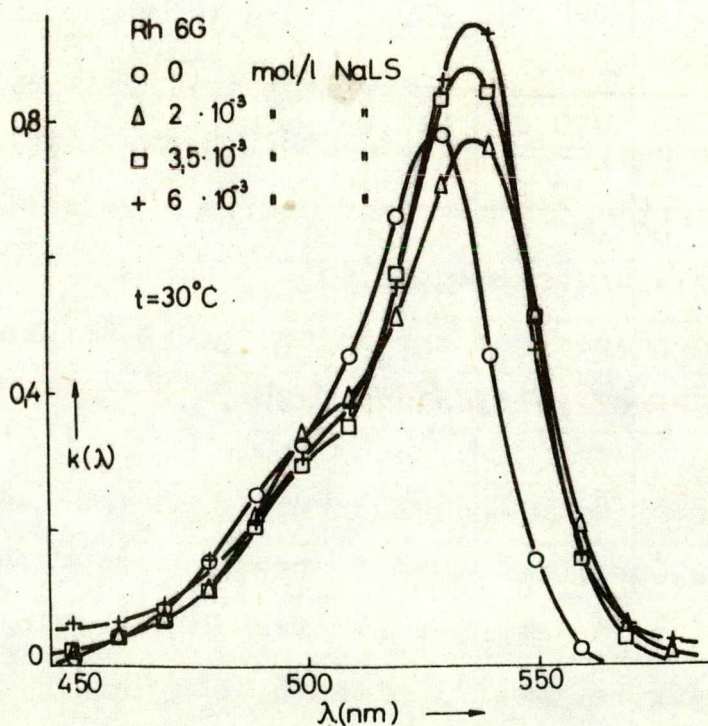
Eredményeink alapján megállapítható, hogy a thionin β -sávjára vonatkozóan - a sötétben-tartást, ill. a megvilágítást tekintve - ugyanazok mondhatók el, mint az α -sávra. Indoklásként a β -sávnak az α -sávval azonos lefutására, valamint kialakulásának hasonló körülményeire utalunk / 58. old./.

A γ -, ill. δ -sávoknál a sötétben-tartás hatására bekövetkező szisztematikus, ill. szignifikáns változásokat nem tapasztaltunk. Ez egyrészt e sávoknak az α -sávhoz viszonyított kicsiny értékeivel, másrészt a komplex sók meglehetősen stabil voltával magyarázható.

A II. táblázatban a γ -sávnak a megvilágítás időtartamától való függését is feltüntettük. Jól látható, hogy a γ -sáv értékei a megvilágítás hatására csökkennek a c.m.c. alatt, fölötte pedig gyakorlatilag változatlanok maradnak.

A rhodamin 6G-detergens rendszerek abszorpciós tulajdonságai

A 13. ábrán az $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l rhodamin 6G-t tartalmazó oldatok abszorpciós spektrumát tüntettük fel, 30°C -on. Látható, hogy a Rh 6G abszorpciós maximuma 528 nm-nél van, amit a NaLS-nak az oldatba való bevitele a hosszabb hullámok irányába tol el 7-8 nm-rel. Az eltolódás mértéke a detergens koncentráció-

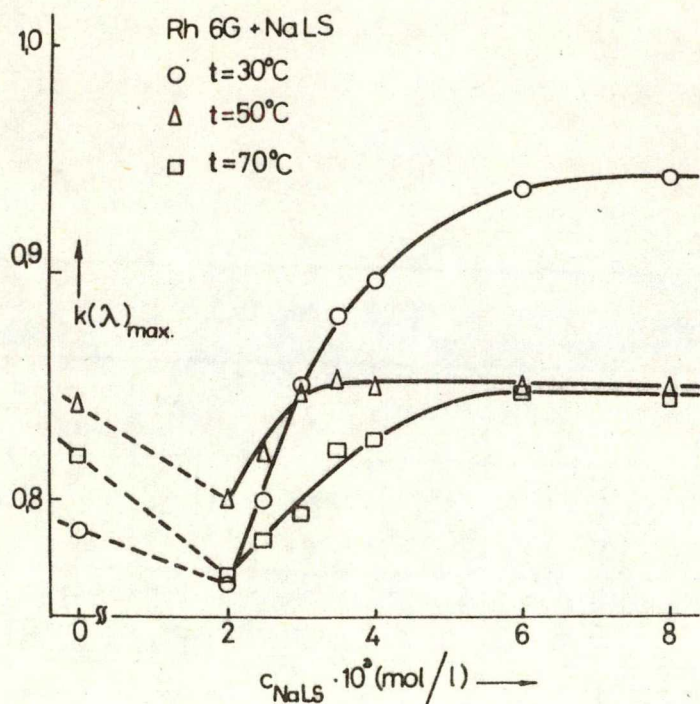


13. ábra

jától gyakorlatilag független.

A detergens koncentrációjának növelése lényegesen nem befolyásolja az abszorpciós spektrumok alakját - ellentétben pl. a thioninnal. Kis detergens-koncentrációnál ugyan egy észlelhető "váll" jelenik meg a spektrumban /500 nm körül/, ez azonban a detergens-koncentrációja növelésével egyre inkább eltűnik. A megfigyelt abszorpciós sáv alakját tehát tulnyomórészt a rhodamin 6G monomer formája határozza meg. Figyelembevéve egyrészt a 13. ábrát, másrészt a III. táblázat adatait, látható, hogy kevés detergensnek az oldatba való bevitelével az abszorpciós maximum értéke kicsiny mértékben ugyan, de lecsökken. A detergens koncentráció növelésével az abszorpció értéke túlhaladja a vizes oldatoknál mért értékeket. Ebből arra következtethetünk, hogy a c.m.c. alatti detergens-tartományban dimerek képződnek, amelyek a detergens koncentráció növelésével feloldódnak [19] .

A 14. ábrán a festék monomereknek tulajdonítható abszorpciós maximumnak / α -sáv/ a detergens-koncentrációtól, valamint a hőmérséklettől való függését mutatjuk be. Megállapítható, hogy a c.m.c. fölött az abszorpciós maximumok értéke a hőmérséklet növelésével egyre inkább csökken.



14. ábra

A III. táblázatban a rhodamin 6G-detergens rendszer abszorpciós maximumainak a sötétbentartás hatására bekövetkező változásait tüntettük fel. A táblázat adataiból kiderül, hogy a sötétbentartás a rhodamin 6G-detergens-rendszer abszorpciós tulajdonságait csak kevéssé befolyásolja. A változások mértéke az 5 %, azaz a mérési hibahatár körül mozog. 50°C-on és 70°C-on, kis detergens-koncentrációknál a csökkenés mértéke valamivel nagyobb. Ez azt mutatja, hogy a festék-detergens-rendszer a

III. táblázat

A sötétben tartott rhodamin 6G-detergens rendszerek
abszorpció α -sávjainak helyei és értékei

t	T	$C_{NaIS} \cdot 10^3$ /mol/l/							
		0	2	2,5	3	3,5	4	6	8
30	0	$\frac{0,789}{528,0}$	$\frac{0,764}{536,5}$	$\frac{0,800}{535,5}$	$\frac{0,850}{535,5}$	$\frac{0,880}{535,5}$	$\frac{0,895}{535,5}$	$\frac{0,935}{535,0}$	$\frac{0,940}{535,0}$
	24	$\frac{0,916}{527,5}$	$\frac{0,735}{535,0}$	$\frac{0,760}{535,0}$	$\frac{0,828}{535,0}$	$\frac{0,875}{535,0}$	$\frac{0,885}{535,0}$	$\frac{0,880}{535,0}$	$\frac{0,925}{535,0}$
	96	$\frac{0,843}{526,0}$	$\frac{0,738}{534,0}$	$\frac{0,783}{535,0}$	$\frac{0,836}{535,0}$	$\frac{0,862}{535,0}$	$\frac{0,886}{535,0}$	$\frac{0,894}{535,0}$	$\frac{0,892}{535,0}$
50	0	$\frac{0,840}{526,0}$	$\frac{0,800}{534,0}$	$\frac{0,820}{534,0}$	$\frac{0,845}{534,0}$	$\frac{0,851}{534,0}$	$\frac{0,849}{534,0}$	$\frac{0,849}{534,0}$	$\frac{0,850}{534,0}$
	24	$\frac{0,811}{526,5}$	$\frac{0,776}{535,0}$	$\frac{0,805}{534,5}$	$\frac{0,835}{534,5}$	$\frac{0,854}{534,0}$	$\frac{0,860}{534,0}$	$\frac{0,884}{533,5}$	$\frac{0,890}{533,5}$
	96	$\frac{0,855}{526,5}$	$\frac{0,756}{534,5}$	$\frac{0,800}{535,0}$	$\frac{0,830}{535,0}$	$\frac{0,850}{535,0}$	$\frac{0,856}{534,5}$	$\frac{0,888}{533,5}$	$\frac{0,897}{533,5}$
70	0	$\frac{0,819}{527,0}$	$\frac{0,767}{534,5}$	$\frac{0,738}{535,0}$	$\frac{0,794}{534,0}$	$\frac{0,822}{534,0}$	$\frac{0,826}{534,0}$	$\frac{0,847}{534,0}$	$\frac{0,844}{534,0}$
	24	$\frac{0,806}{526,5}$	$\frac{0,735}{534,5}$	$\frac{0,750}{534,5}$	$\frac{0,765}{534,5}$	$\frac{0,810}{534,5}$	$\frac{0,803}{534,5}$	$\frac{0,860}{534,0}$	$\frac{0,860}{534,0}$
	96	$\frac{0,815}{526,0}$	$\frac{0,721}{534,0}$	$\frac{0,768}{533,5}$	$\frac{0,797}{533,0}$	$\frac{0,819}{533,5}$	$\frac{0,812}{533,5}$	$\frac{0,850}{532,5}$	$\frac{0,867}{532,0}$

IV. táblázat

A megvilágított rhodamin 6G-detergens rendszerek abszorpciós α -sávjainak helyei és értékei

$t = 70^{\circ}\text{C}$	A megvilágítás időtartama /óra/		
$C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3$ /mol/l/	0	24	96
0	$\frac{0,819}{527,0}$	$\frac{0,837}{525,5}$	$\frac{0,776}{524,0}$
2	$\frac{0,767}{534,5}$	$\frac{0,754}{533,0}$	$\frac{0,751}{527,0}$
2,5	$\frac{0,783}{535,0}$	$\frac{0,785}{533,0}$	$\frac{0,721}{529,0}$
3	$\frac{0,794}{534,0}$	$\frac{0,810}{533,0}$	$\frac{0,726}{529,0}$
3,5	$\frac{0,822}{534,0}$	$\frac{0,819}{533,0}$	$\frac{0,750}{529,5}$
4	$\frac{0,826}{534,0}$	$\frac{0,839}{532,5}$	$\frac{0,730}{526,5}$
6	$\frac{0,847}{534,0}$	$\frac{0,879}{532,0}$	$\frac{0,825}{530,5}$
8	$\frac{0,844}{534,0}$	$\frac{0,883}{532,0}$	$\frac{0,855}{530,5}$



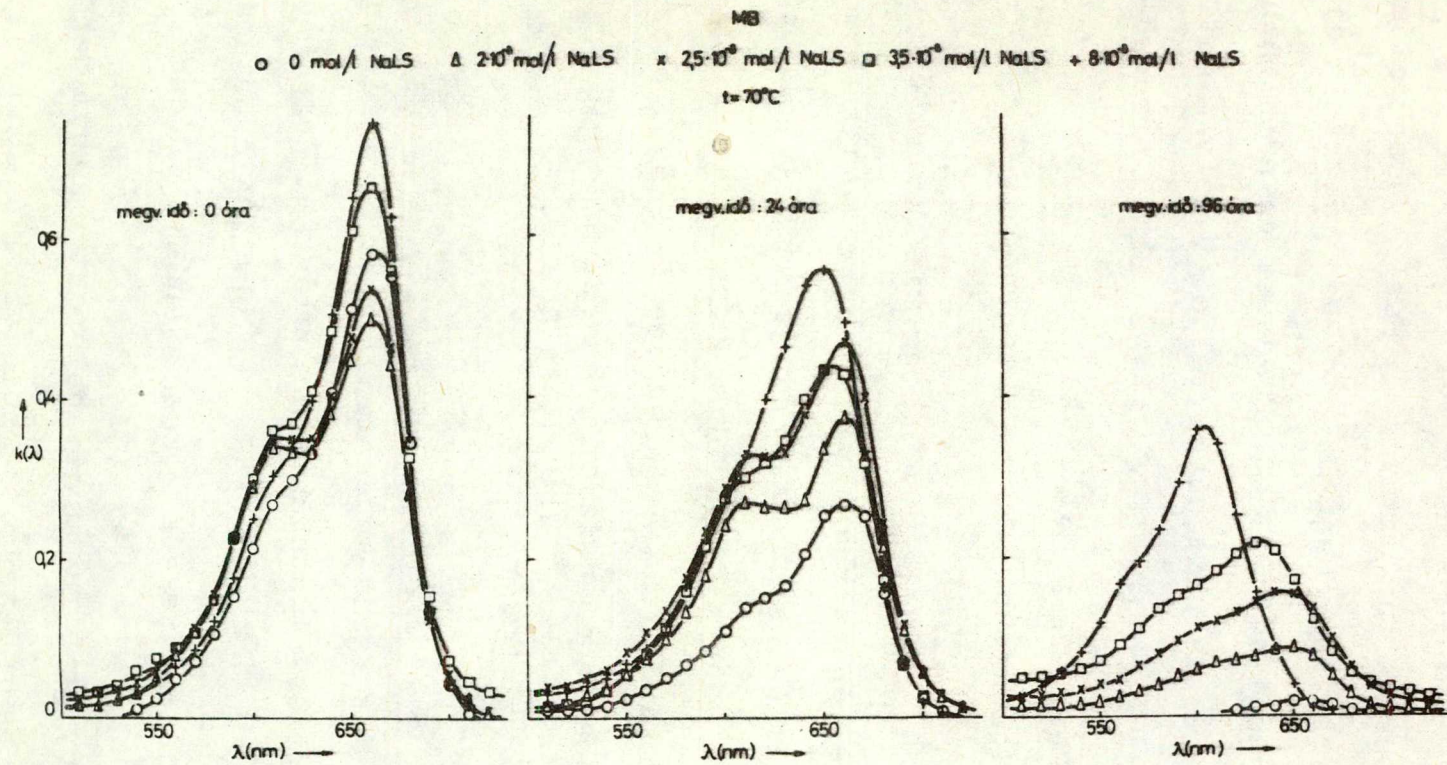
micellák kialakulásával határozottan stabilabbá válik.

Az abszorpciós maximum értékének a megvilágítás hatására bekövetkező változásairól /IV. táblázat/ a következőket mondhatjuk: 24 órás megvilágítás után a maximumok értékei kicsiny mértékben megnőnek, majd a további megvilágítás hatására a 0 órás megvilágításhoz tartozó abszorpciós-értékek alá csökkennek. Meglepőbb az, hogy a rhodamin 6G-detergens-rendszerek abszorpciós maximumainak helyei a megvilágítás időtartamának növelésével arányosan a rövidebb hullámhosszak felé tolódnak el. Az eltolódás mértéke 3-7 nm között változik.

A metilénkék-detergens-rendszerek abszorpciós tulajdonságai

A 15. ábrán az $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l koncentrációju metilénkék festéket tartalmazó rendszerek néhány, 70°C -on mért abszorpciós spektrumát mutatjuk be.

Az ábráról jól látható, hogy a detergens koncentrációjának növekedésével jelentősen változik a rendszerek abszorpciós spektrumainak alakja. A spektrumokban általában két helyi-maximum jelenik meg. Az egyik, a 664-665 nm körül fellépő, a monomerektől származó abszorpciós sáv, amely a detergens bevite-



15. ábra

lekor 4-5 nm-rel a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el /ellentétben a thionint és a rhodamint tartalmazó rendszerekkel, ahol az eltolódás iránya a hosszabb hullámhosszak tartománya/. A másik abszorpciós sáv 615 nm-nél jelenik meg. Ez a β -sáv részben a diméreknek tulajdonítható [29]. E sávnak és a thionin β -sávjának összehasonlításából látható, hogy a metilénkék β -sávja sokkal kifejezettebb. Ebből arra következtethetünk, hogy a metilénkék dimerizációra való hajlama sokkal nagyobb, mint a thioniné.

Az ábráról az is látható, hogy kis mennyiségű detergensnek a rendszerbe történő bevitele az α -sáv értékének jelentős csökkenését vonja maga után. Ebből a tényből arra következtethetünk, hogy a β -sáv megjelenését nem minden detergens-koncentrációnál okozza teljes egészében a dimerizáció, hanem feltehetőleg festék-detergens-sók létrejöttével is számelnunk kell [29].

Nagyobb detergens-koncentrációnál a β -sáv intenzitása a vizes oldatokéhoz hasonló, ami annak tulajdonítható, hogy a detergens szolubilizáló hatására a festék-detergens-sók fokozatosan feloldódnak.

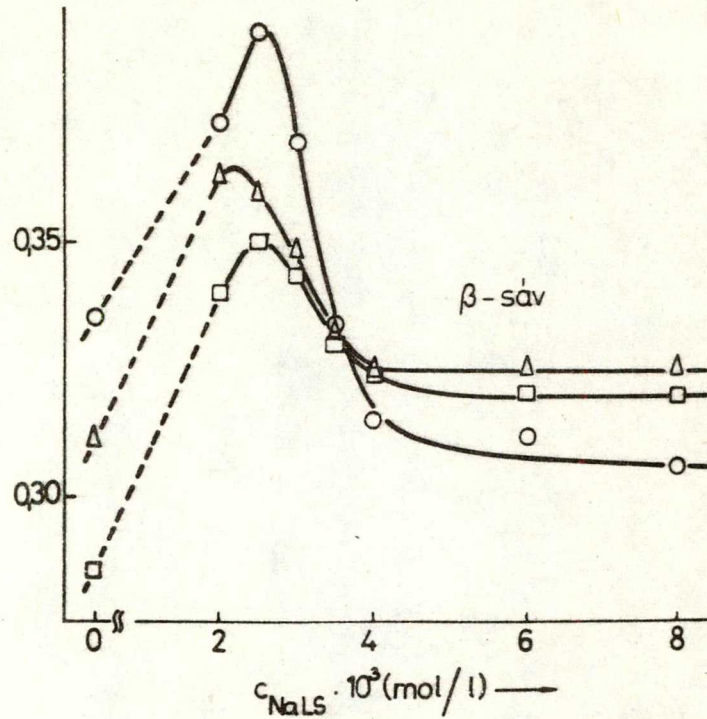
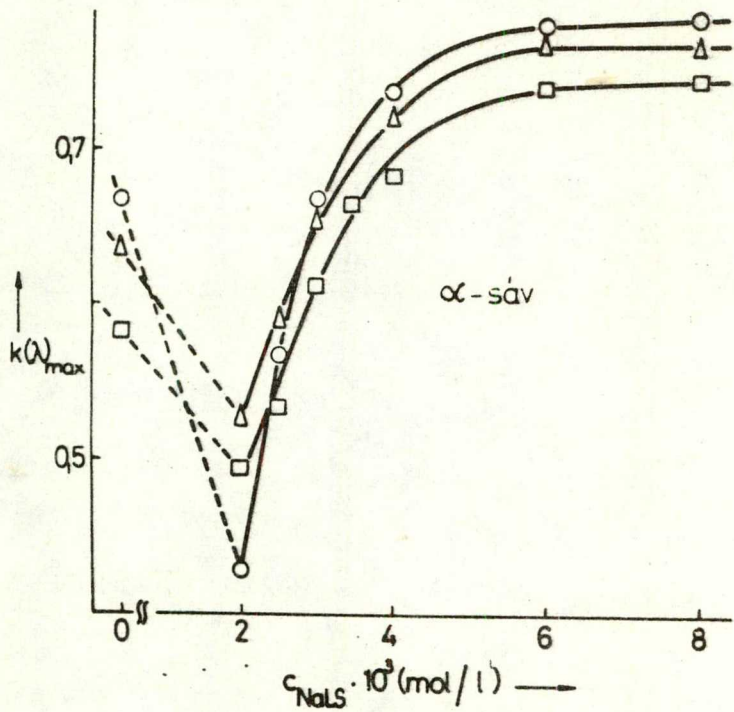
A viszonylag strukturáltabb spektrumokból tehát a metilénkék és a detergens szorosabb kölcsönhatására is következtethetünk.

MB+NaLS

○ t=30°C

△ t=50°C

□ t=70°C



16. ábra

A 16. ábrán a metilénkék két abszorpciós sávja értékének a hőmérséklettől és a detergens koncentrációjától való függését ábrázoltuk.

Az α -sáv értékeinek hőmérsékleti változásairól megállapítható, hogy az 50°C -on és a 70°C -on mért értékek szinte paralel futnak egymással, úgy, hogy a magasabb hőmérséklethez tartozó értékek a kisebbek. A legnagyobb változást a 30°C -on mért spektrumok értékei alapján felvett görbe mutatja.

A β -sáv c.m.c. alatti értékei a hőmérséklet növelésével csökkennek, ami arra utal, hogy a hőmérséklet növelésének hatására a festék-detergens-komplex-sók - ezeknek tulajdonítható ugyanis részben a β -sáv fellépte - fokozatosan feloldódnak. A c.m.c. felett a hőmérséklet növelésével nőnek, majd további hőmérséklet-növelés hatására csökkennek a β -sáv értékei.

A β -sáv hőmérsékleti függését bemutató három görbe közelítőleg egy pontban metszi egymást, mégpedig jó közelítéssel a c.m.c. értékénél.

A metilénkék-detergens rendszereknek a sötétben tartás hatására bekövetkező változásait mutató adatokat az V. táblázatban gyűjtöttük össze. Látható, hogy miként a thionin-, ill. a rhodamin 6G-detergens

V. táblázat

A sötétben tartott metilénkék-detergens rendszerek abszorpciós α -sávjainak helyei és értékei

t	T	$C_{NaIS} \cdot 10^3$ /mol/l /							
		0	2	2,5	3	3,5	4	6	8
/°C/	/óra/								
30	0	$\frac{0,667}{665,5}$	$\frac{0,429}{662,5}$	$\frac{0,567}{662,5}$	$\frac{0,666}{662,5}$	$\frac{0,700}{662,5}$	$\frac{0,735}{662,5}$	$\frac{0,777}{663,5}$	$\frac{0,780}{663,5}$
	24	$\frac{0,704}{665,5}$	$\frac{0,410}{663,5}$	$\frac{0,512}{663,5}$	$\frac{0,584}{663,0}$	$\frac{0,688}{663,0}$	$\frac{0,750}{662,5}$	$\frac{0,780}{663,0}$	$\frac{0,794}{662,5}$
	96	$\frac{0,694}{665,0}$	$\frac{0,395}{663,5}$	$\frac{0,480}{662,0}$	$\frac{0,572}{663,0}$	$\frac{0,680}{663,0}$	$\frac{0,743}{662,5}$	$\frac{0,783}{662,5}$	$\frac{0,780}{662,5}$
50	0	$\frac{0,634}{665,0}$	$\frac{0,528}{661,5}$	$\frac{0,588}{662,5}$	$\frac{0,650}{662,5}$	$\frac{0,670}{661,5}$	$\frac{0,720}{660,5}$	$\frac{0,764}{661,0}$	$\frac{0,762}{661,0}$
	24	$\frac{0,634}{665,0}$	$\frac{0,467}{661,0}$	$\frac{0,540}{662,0}$	$\frac{0,596}{661,5}$	$\frac{0,647}{661,0}$	$\frac{0,711}{661,5}$	$\frac{0,756}{661,5}$	$\frac{0,770}{661,5}$
	96	$\frac{0,683}{664,0}$	$\frac{0,450}{660,0}$	$\frac{0,536}{660,5}$	$\frac{0,594}{660,0}$	$\frac{0,646}{660,0}$	$\frac{0,700}{660,0}$	$\frac{0,765}{661,0}$	$\frac{0,770}{660,5}$
70	0	$\frac{0,583}{663,5}$	$\frac{0,494}{661,0}$	$\frac{0,533}{661,0}$	$\frac{0,610}{661,5}$	$\frac{0,662}{659,0}$	$\frac{0,680}{660,0}$	$\frac{0,737}{660,0}$	$\frac{0,740}{660,0}$
	24	$\frac{0,560}{664,5}$	$\frac{0,541}{660,5}$	$\frac{0,517}{660,0}$	$\frac{0,556}{660,0}$	$\frac{0,594}{660,0}$	$\frac{0,624}{660,0}$	$\frac{0,721}{661,0}$	$\frac{0,744}{660,5}$
	96	$\frac{0,567}{663,0}$	$\frac{0,431}{660,5}$	$\frac{0,526}{660,0}$	$\frac{0,499}{658,0}$	$\frac{0,596}{660,5}$	$\frac{0,638}{661,0}$	$\frac{0,729}{660,5}$	$\frac{0,708}{660,5}$

rendszerek esetében, ugy ezen rendszereknél is, a c.m.c. alatt szisztematikus, a sötétben-tartás idejével arányosan csökkenő abszorpciós-változást tapasztalhatunk. A c.m.c. felett a változások mértéke teljesen lecsökken, tehát a micellák kialakulásával a rendszer α -sávjának értékei konstans értéken maradnak, azaz a c.m.c. felett a rendszer jó stabilitást mutat.

A VI. táblázat tartalmazza a metilénkék-detergens rendszernek a megvilágítás hatására bekövetkező változásait. A táblázat adataiból jól látható, hogy a megvilágítás idejének növelésével a rendszer α -sávjának abszorpciós értékei igen jelentősen lecsökkennek. A megvilágítás előtt jól abszorbeáló detergenst nem tartalmazó oldat szinte teljesen kifehéredik hosszabb megvilágítás után, azaz jóformán nem abszorbeál. Megfigyelhető az is, hogy a detergens-koncentráció növelésével a csökkenés mértéke egyre kisebb lesz.

Az abszorpciós együtthatók csökkenése mellett egy igen jelentős változást is megfigyelhetünk. Ez a rendszerek α -sávja helyének a rövidebb hullámhosszak felévaló erőteljes eltolódása. Ez látható a VI. táblázat adataiból is, de a 15. ábra sokkal pregnánsabban mutatja a fent említett két változást. Látható, hogy 24 órás megvilágítás után megkezdődnek a rendsze-

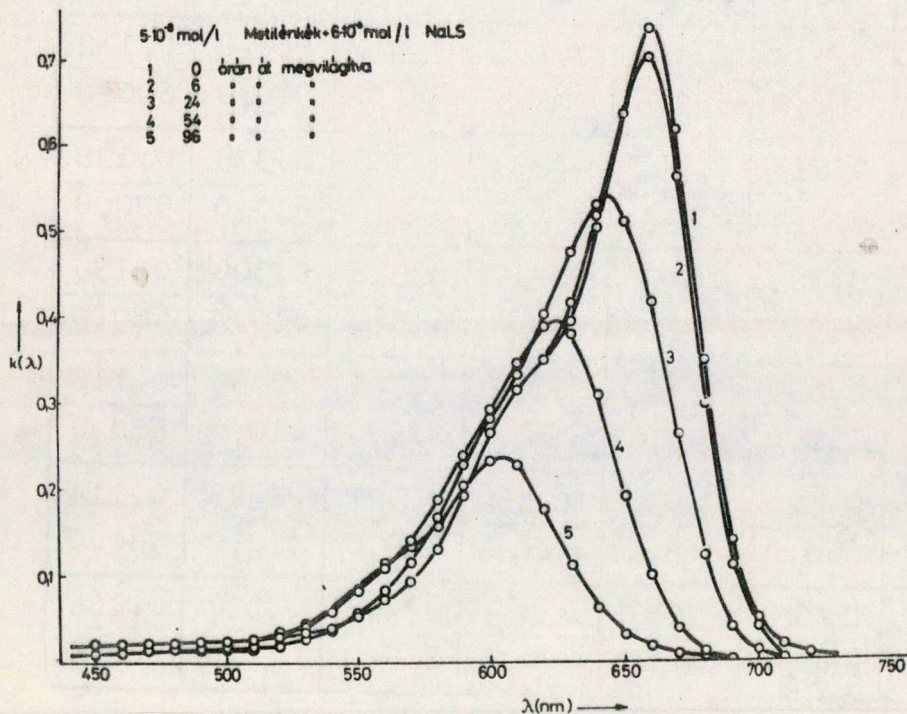
VI. táblázat

A megvilágított metilénkék-detergens-rendszerek α -,
ill. β -sávjainak helyei és értékei

$t = 70^{\circ}\text{C}$	α -sáv			β -sáv		
$C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3$ /mol/l/	A megvilágítás időtartama /óra/					
	0	24	96	0	24	96
0	$\frac{0,583}{663,5}$	$\frac{0,266}{660,5}$	$\frac{0,019}{656,5}$	$\frac{0,269}{615,0}$	$\frac{0,137}{610,0}$	$\frac{0,002}{610,0}$
2	$\frac{0,494}{661,0}$	$\frac{0,374}{660,5}$	$\frac{0,086}{648,0}$	$\frac{0,374}{613,5}$	$\frac{0,267}{610,0}$	$\frac{0,067}{610,0}$
2,5	$\frac{0,533}{661,0}$	$\frac{0,466}{659,5}$	$\frac{0,156}{644,5}$	$\frac{0,370}{614,0}$	$\frac{0,328}{610,0}$	$\frac{0,112}{600,0}$
3	$\frac{0,610}{661,5}$	$\frac{0,490}{658,0}$	$\frac{0,203}{642,5}$	$\frac{0,336}{615,0}$	$\frac{0,335}{610,0}$	$\frac{0,128}{590,0}$
3,5	$\frac{0,662}{659,0}$	$\frac{0,437}{654,0}$	$\frac{0,219}{632,0}$	$\frac{0,318}{615,0}$	$\frac{0,300}{610,0}$	$\frac{0,135}{580,0}$
4	$\frac{0,680}{660,0}$	$\frac{0,440}{650,0}$	$\frac{0,201}{626,0}$	$\frac{0,341}{615,0}$	$\frac{0,305}{610,0}$	$\frac{0,116}{580,0}$
6	$\frac{0,729}{660,0}$	$\frac{0,530}{643,0}$	$\frac{0,234}{605,0}$	$\frac{0,327}{615,0}$	$\frac{0,329}{610,0}$	$\frac{0,114}{560,0}$
8	$\frac{0,740}{660,0}$	$\frac{0,557}{648,0}$	$\frac{0,364}{604,5}$	$\frac{0,308}{615,0}$	$\frac{0,327}{610,0}$	$\frac{0,166}{560,0}$

rek abszorpciós értékeinek csökkenései, valamint a spektrumok eltolódásai. 96 órás megvilágítás után az abszorpciós csökkenés és az eltolódás még nagyobb. A különböző NaLS koncentrációkhoz tartozó oldatok abszorpciós maximum-helyei 96 órás megvilágítás után más és más hullámhossznál találhatók. A megvilágítás hatására bekövetkező eltolódás mértéke a detergens koncentráció növekedésével nő.

A 17. ábrán a $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaLS-ot tartalmazó oldatok α -sávjai értékének és helyének a megvilágítás idejétől való függését mutatjuk be.



17. ábra

Az ábráról jól látható egyrészt a kb. 60 %-os abszorpció csökkenés, másrészt a megvilágítás hatására létrejövő mintegy 55 nm-es, a rövidebb hullámhosszak felé történő eltolódás.

Az α -sáv helyének ilyen eltolódását a másik festékeknel nem tapasztaltuk /bár a rhodamin 6G-nél volt némi eltolódás, de annak mértéke a detergens koncentrációjától gyakorlatilag független volt/.

Az abszorpciós tulajdonságban bekövetkező változásokat a festéknek a megvilágítás hatására bekövetkező fotokémiai változásaival hozhatjuk kapcsolatba. Azt pedig, hogy az eltolódás mértéke a detergens koncentrációjától függ, azzal magyarázzuk, hogy a metilénkéék eléggé erős kölcsönhatásba lép a detergenssel.

A VI. táblázatban a β -sáv értékeinek és helyeinek változásait is feltüntettük. Látható, hogy a β -sávnak a megvilágítás hatására bekövetkező változásairól ugyanazok mondhatók, mint az α -sáv változásairól.

4.3. Emissziós mérések eredményei

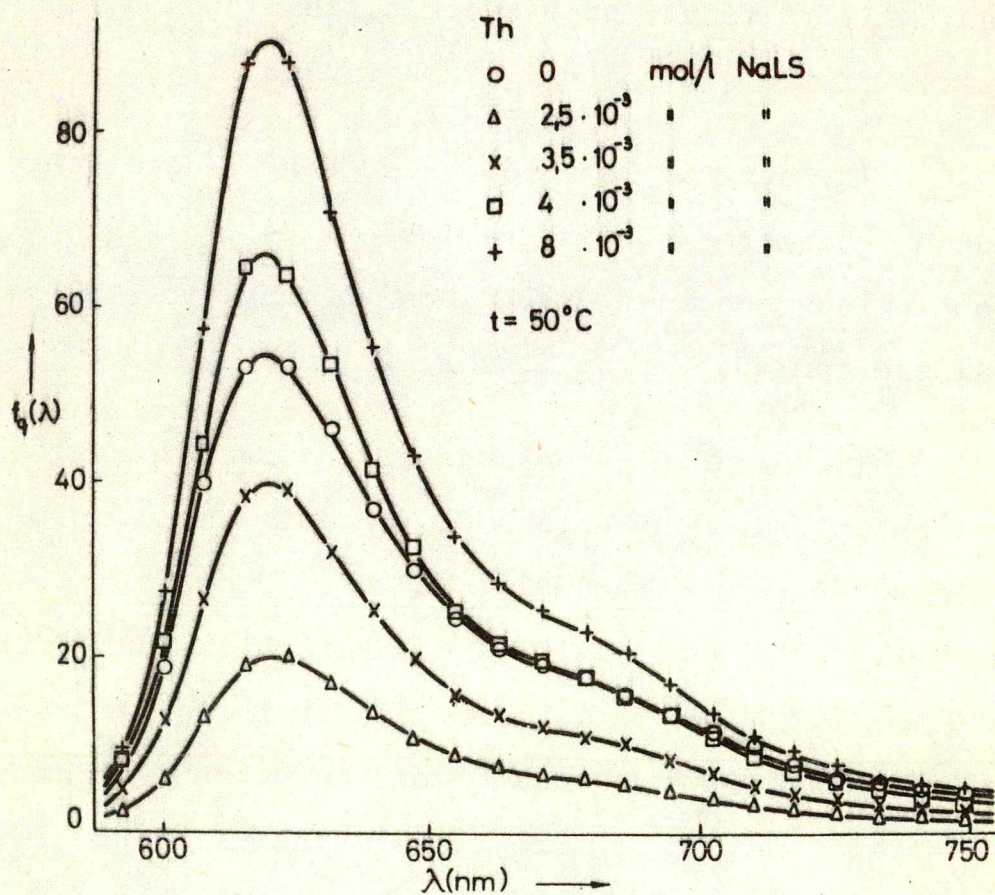
Vizsgálataink során tanulmányoztuk a festék-

-detergens rendszerek emissziós tulajdonságait is. E mérésekkel célunk az volt, hogy megállapítsuk:

- a./ megváltoztatja-e a festék-detergens rendszerek lumineszcencia-intenzitása értékét a detergens koncentrációja,
- b./ van-e spektrális változás a detergens koncentrációjának változása következtében,
- c./ befolyásolja-e a festék-detergens rendszerek által kibocsátott fluoreszcencia-fény intenzitását a hőmérséklet,
- d./ fluoreszcenciás méréseket tekintve mennyire tekinthetők stabilnak a vizsgált rendszerek akkor, ha azokat huzamosabb ideig sötétben, ill. megvilágítva tartjuk?

A thionin-detergens rendszerek emissziós tulajdonságai

A 18. ábra az $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l thionint tartalmazó oldatok 50°C -on mért emissziós spektrumait mutatja be, öt különböző detergens-koncentráció esetén. Az ábráról jól látható, hogy a detergens bevitele az emissziós-maximum helyét nem változtatja meg, tehát a thionin fluoreszcencia-maximuma mind a vizes, mind pedig a NaIS-ot tartalmazó oldatoknál 620 nm körül található.



18. ábra

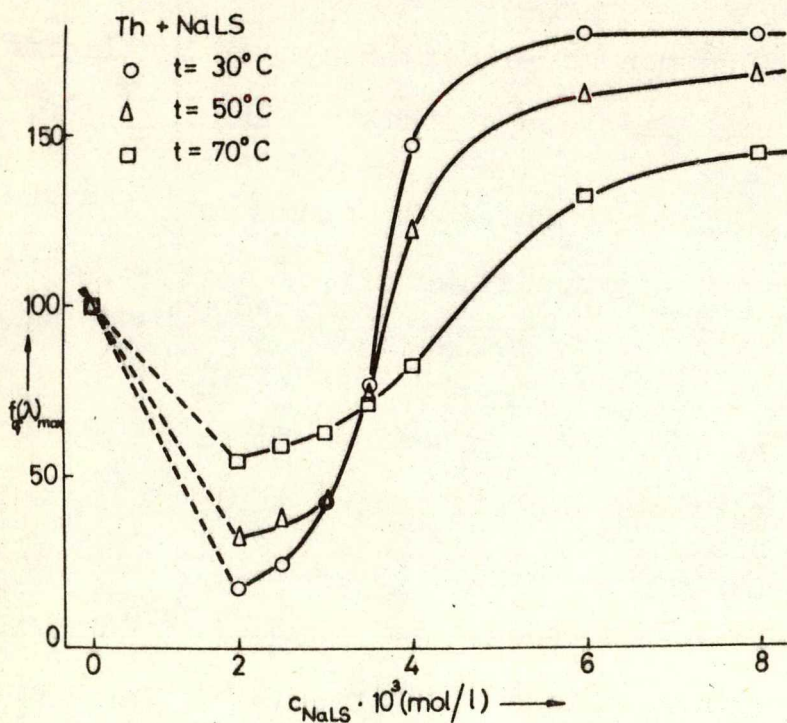
Az f_q/λ lumineszcencia-intenzitás értéke viszont igen erősen lecsökken, ha kis mennyiségű detergenst viszünk a rendszerbe. Az emisszió intenzitásának növekedését tapasztalhatjuk, ha a detergens koncentrációját növeljük. Látható, hogy a víz-es oldat emisszió-maximumának értékét csak a

$3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaLS-ot tartalmazó oldatok után érték el. Ez az eredmény is igazolja azt a 2.2. pontban említett tényt, hogy a c.m.c. közelében a rendszerek fizikai tulajdonságai megváltoznak.

A 18. ábráról látható az is, hogy a detergensnek a rendszerbe történő bevitelével - a vizes oldat lumineszcencia-spektrumához viszonyítva - spektrálisan nem történik változás.

A 19. ábrán a thionin-detergens rendszerek emissziós maximumai értékének a detergens koncentrációjától és a hőmérséklettől való függését ábrázoltuk. /Az ábrán relatív értékeket tüntettünk fel: a 0 mol/l NaLS-ot tartalmazó oldatok intenzitását választottuk önkényesen 100-nak, és a többi oldat intenzitás-maximumát erre vonatkoztattuk./ Jól látható, hogy a $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l-nél több detergenst tartalmazó oldatok esetében jelentősebb intenzitás-növekedés már nem tapasztalható. Észrevehető az is, hogy a hőmérséklet növelésének hatására kis detergens-koncentrációknál a fluoreszcencia intenzitása növekszik, míg nagyobb detergens-koncentrációknál megfigyelhető a hőmérsékleti kioltás hatása is.

A 19. ábra jól demonstrálja azt a tényt, amelyet már az abszorpciós mérések alapján is megál-



19. ábra

lapíthatunk, nevezetesen, hogy a thionin és a NaLS között elég erős fizikai és kémiai kölcsönhatás lép fel. Erre utal ugyanis az, hogy a fluoreszcencia-intenzitás a detergens c.m.c. fölötti tartományában a vizes oldat értéke fölé emelkedik. Az abszorpciós mérések során láttuk, hogy a c.m.c. alatt festék-detergens komplex-sók alakulnak ki. Ezek nem fluoreszkálnak. A detergens koncentrációjának növelésével ezen komplex-sók feloldódnak, és így a fluoreszkálásra képes festék-molekulák relatív koncentrációja nő.

Feltételezhető az is, hogy a detergens szolubilizáló hatására a nagy detergens koncentrációnál, a meglévő monomer-dimer arány a jól világító monomer formák irányába tolódik el [19] .

A 19. ábrán feltüntetett három görbe közös metszéspontja jól megközelíti a c.m.c. értékét.

A thionin-detergens rendszerek sötétben-tartás hatására létrejövő emissziós változásait a VII. és a VIII. táblázat tünteti fel. A táblázat adataiból kitűnik, hogy 30°C-on a rendszerek lumineszcencia-intenzitása sötétben-tartás hatására - a $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaLS koncentráció-értékig - csökken, utána pedig gyakorlatilag konstans marad. 50°C-on és 70°C-on /lásd a VIII. táblázatot is!/ már a nagyobb detergens-koncentrációknál is jelentősebb intenzitás-csökkenés tapasztalható. Ezen eredményekből az látható, hogy a sötétben-tartás hatására a rendszerek lumineszkálást tekintve "fáradni" látszanak, különösen a magasabb hőmérsékleten.

A VIII. táblázatban a megvilágítás hatására bekövetkező lumineszcencia-változásokat is feltüntettük. Látható, hogy az intenzitás-csökkenés mértéke igen nagy, még a legkisebb csökkenés mértéke is eléri a 30 %-ot. Az abszorpciós mérések után már vár-

VII. táblázat

A thionin-detergens rendszerek relativ $f_q/\lambda/\max$
értékei és helyei

$C_{NaLs} \cdot 10^3$ /mol/l/	t = 30°C			t = 50°C		
	A sötétben-tartás időtartama /óra/					
	0	24	96	0	24	96
0	100,0	104,0	76,2	100,0	98,5	90,9
	619,0	620,0	619,0	620,0	620,0	620,0
2	17,3	11,3	9,6	32,0	26,3	12,6
	618,5	621,5	621,5	621,5	621,5	621,5
2,5	24,7	14,6	14,7	37,0	25,8	19,7
	622,0	622,0	621,5	621,5	621,5	622,0
3	42,3	29,9	24,8	42,6	43,2	32,9
	621,5	622,0	622,5	621,0	621,0	622,0
3,5	76,4	50,5	40,5	73,2	59,3	46,7
	621,0	622,0	621,5	620,5	620,5	621,5
4	146,4	137,4	133,3	121,3	103,5	69,4
	621,0	621,0	620,0	619,5	620,0	620,5
6	179,3	188,1	170,7	160,7	144,8	130,2
	620,5	620,0	620,0	620,5	620,5	621,0
8	179,0	184,3	179,8	166,7	151,7	140,7
	620,5	620,5	620,0	620,0	620,0	620,5

VIII. táblázat

A thionin-detergens rendszerek relatív $f_q/\lambda/\max$ értékei és helyei

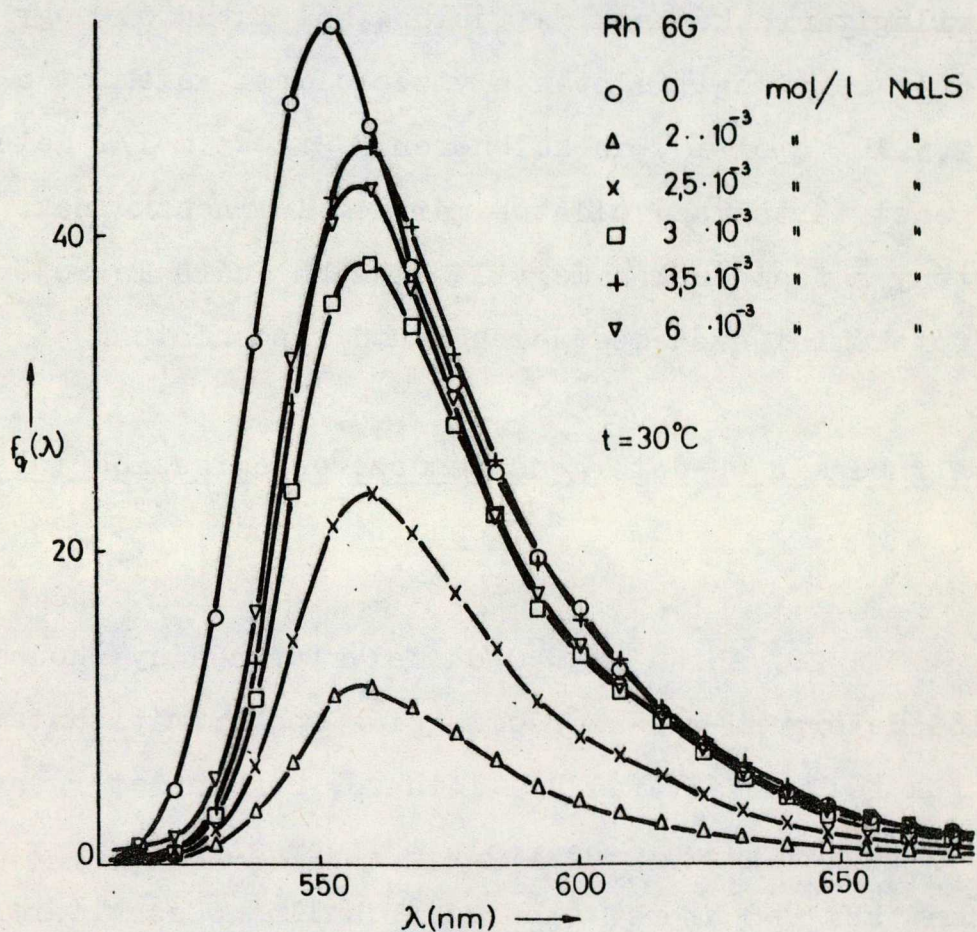
$C_{NaIS} \cdot 10^3$ /mol/l/	t = 70°C			t = 70°C		
	A sötétben-tartás időtartama /óra/			A megvilágítás idő- tartama /óra/		
	0	24	96	0	24	96
0	100,0	93,2	95,6	100,0	40,7	-
	619,0	619,5	620,0	619,0	621,5	-
2	53,9	49,4	41,4	53,9	32,2	28,3
	622,0	621,5	622,0	622,0	622,0	622,0
2,5	58,9	52,6	43,3	58,9	37,0	5,1
	621,5	621,5	622,0	621,5	621,0	622,0
3	62,6	55,0	49,1	62,6	36,0	-
	621,5	621,5	621,0	621,5	620,5	-
3,5	71,2	64,5	57,0	71,2	48,6	31,5
	620,5	621,0	621,5	620,5	620,5	621,5
4	81,8	69,8	71,8	81,8	57,2	38,6
	620,0	620,0	620,5	620,0	620,0	621,0
6	134,9	128,3	125,1	134,9	122,9	80,8
	620,0	619,5	620,0	620,0	621,0	621,5
8	143,6	137,6	133,4	143,6	134,1	103,7
	619,5	619,5	620,0	619,5	619,5	621,0

ható volt, hogy hosszabb megvilágítás után a kisebb detergens-koncentrációknál a rendszerek nem lesznek világitásra képesek. A táblázatból látható, hogy 96 órás megvilágítás után a vizes oldat, valamint a $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, de különösen a $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l detergenst tartalmazó oldatok már nem lumineszkálnak. E tény a festéknek a megvilágítás hatására létrejövő fotokémiai szétesésével hozható kapcsolatba.

A rhodamin 6G-detergens rendszerek emissziós tulaj-
donságai

A 20. ábrán a 30°C -on felvett, néhány rhodamin 6G detergens rendszer emissziós spektrumát tüntetük fel. Az ábráról jól látható, hogy a detergensnek a rendszerbe való bevitele a fluoreszcencia-maximumát kb. 6-8 nm-rel a hosszabb hullámhosszak tartománya felé tolja el, a detergens koncentrációjától függetlenül. Az ábra szemlélteti azt is, hogy a detergens jelenléte a rendszerben, ill. annak koncentrációja az emissziós spektrumok spektrális eloszlását nem befolyásolja.

Az ábráról látható, hogy igen nagy különbségek adódnak a fluoreszcencia-intenzitások mértékében. Ugyanis kis detergens-koncentrációknál az emissziós

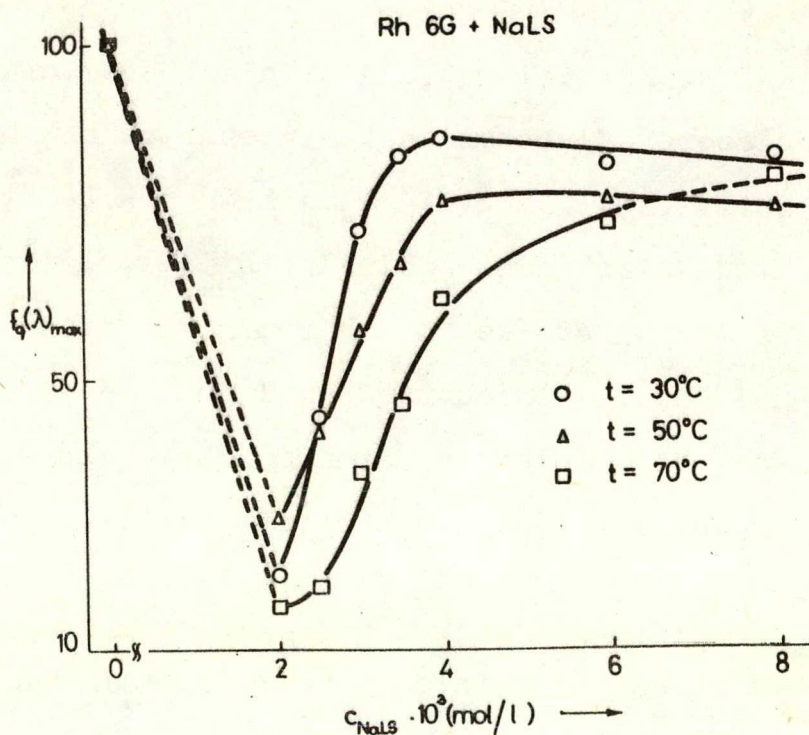


20. ábra

intenzitás a vizes oldatéhoz képest jelentősen lecsökken, intenzívebb növekedés csak a c.m.c.-t meghaladva tapasztalható.

A 21. ábrán a hőmérsékletnek a rendszerek emissziós intenzitására gyakorolt hatását, valamint az $f_q/\lambda/\text{max}$ értékeknek a detergens koncentrációjától va-

ló függését mutatjuk be. Ezen az ábrán szintén relatív értékeket tüntettünk fel, mindig a vizes oldat intenzitás-maximumát választottuk 100-nak.



21. ábra

A 21. ábráról jól látható, hogy a hőmérséklet befolyással van az Rh 6G rendszerek emissziós viselkedéseire. A hőmérséklet növelésének hatására igen jelentős hőmérsékleti kioltás jelentkezik már 50°C -on is, de különösen 70°C -on. A kioltás hatása minden detergens-koncentrációnál jelentkezik. /Megjegyezzük, hogy a 21. ábrán a 70°C -on mért $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ koncentrációju detergenst tartalmazó oldat fluoresz-

cencia-intenzitása a hőmérsékleti kioltás hatásának figyelembevételével várt érték fölé emelkedett. A görbe szaggatottan kihuzott része a várttól eltérő viselkedésre utal./

A IX. és X. táblázat adatai a Rh 6G-t tartalmazó rendszerek fluoreszcencia-intenzitásának a sötétben-tartás, ill. megvilágítás hatására bekövetkező változásairól adnak felvilágosítást. Látható, hogy az f_q/λ_{\max} értékek mindhárom hőmérsékleten a c.m.c.-nél kisebb koncentrációknál jelentősen csökkennek. A c.m.c. fölött a maximum-értékek konstans értéken maradnak, vagy kisebb mértékű növekedést mutatnak.

A lumineszcencia-intenzitás maximumának a megvilágítás hatására létrejövő változásairól ugyanazok mondhatók, mint a sötétben-tartás hatására létrejövőkről. Érdekesnek látszik a maximum-helyek vizsgálata is. Ugyanis kis detergens-koncentrációknál a megvilágítási idő növelésével a lumineszcencia-maximumok helyének a rövidebb hullámok felé való eltolódása figyelhető meg. Az eltolódás mértéke a tiszta, vizes oldat esetén a legnagyobb: 9 nm. Az eltolódás mértéke a detergens koncentráció növekedtével csökken, a c.m.c. után az eltolódás szinte megszűnik.

IX. táblázat

A rhodamin 6G-detergens rendszerek relativ $f_q/\lambda/\max$ értékei és helyei

$C_{NaLS} \cdot 10^3$ /mol/l/	t = 30°C			t = 50°C		
	A sötétben-tartás időtartama /óra/					
	0	24	96	0	24	96
0	100,0	101,5	124,6	100,0	104,8	104,4
	552,0	553,0	553,0	552,5	553,0	553,0
2	21,2	7,5	6,9	29,3	24,7	13,1
	558,5	558,5	557,5	561,0	560,5	560,5
2,5	44,1	19,3	16,6	41,9	36,3	27,8
	560,0	562,5	558,5	561,0	561,0	560,0
3	71,5	48,0	43,2	56,6	53,8	44,0
	559,5	561,0	560,5	560,5	560,5	560,0
3,5	82,1	79,2	87,1	66,5	71,8	58,5
	559,5	561,0	559,5	560,0	560,0	559,5
4	84,8	85,4	101,9	75,4	80,0	71,0
	559,0	560,0	559,0	559,0	558,5	558,5
6	80,6	76,7	93,3	75,8	81,9	71,6
	559,0	559,0	557,5	557,5	557,0	558,5
8	81,9	73,6	93,8	74,3	64,6	71,4
	557,0	558,5	557,5	558,0	557,0	558,0

X. táblázat

A rhodamin 6G-detergens rendszerek relatív $f_q/\lambda/\max$ értékei és helyei

$C_{\text{NaIS}} \cdot 10^3$ /mol/l/	$t = 70^\circ\text{C}$			$t = 70^\circ\text{C}$		
	A sötétben-tartás időtartama /óra/			A megvilágítás idő- tartama /óra/		
	0	24	96	0	24	96
0	$\frac{100,0}{553,5}$	$\frac{111,7}{553,0}$	$\frac{103,2}{554,0}$	$\frac{100,0}{553,5}$	$\frac{119,5}{549,5}$	$\frac{142,6}{544,5}$
2	$\frac{16,3}{555,0}$	$\frac{16,2}{557,5}$	$\frac{11,5}{558,5}$	$\frac{16,3}{555,0}$	$\frac{8,8}{553,0}$	$\frac{12,0}{551,0}$
2,5	$\frac{19,2}{557,5}$	$\frac{27,3}{558,5}$	$\frac{22,2}{559,0}$	$\frac{19,2}{557,5}$	$\frac{14,9}{555,5}$	$\frac{22,7}{551,0}$
3	$\frac{35,9}{559,5}$	$\frac{35,7}{561,0}$	$\frac{39,8}{560,0}$	$\frac{35,9}{559,5}$	$\frac{23,3}{557,5}$	$\frac{30,4}{557,0}$
3,5	$\frac{45,9}{559,5}$	$\frac{56,3}{560,0}$	$\frac{49,2}{560,0}$	$\frac{45,9}{559,5}$	$\frac{32,2}{558,5}$	$\frac{38,5}{557,0}$
4	$\frac{61,3}{558,0}$	$\frac{61,9}{560,0}$	$\frac{56,7}{559,5}$	$\frac{61,3}{558,0}$	$\frac{45,8}{558,5}$	$\frac{49,9}{556,0}$
6	$\frac{71,9}{557,0}$	$\frac{95,3}{558,0}$	$\frac{79,5}{557,0}$	$\frac{71,9}{557,0}$	$\frac{71,9}{557,5}$	$\frac{73,4}{556,5}$
8	$\frac{74,4}{557,0}$	$\frac{95,2}{557,5}$	$\frac{83,8}{556,0}$	$\frac{74,4}{556,0}$	$\frac{72,4}{556,5}$	$\frac{78,7}{555,5}$

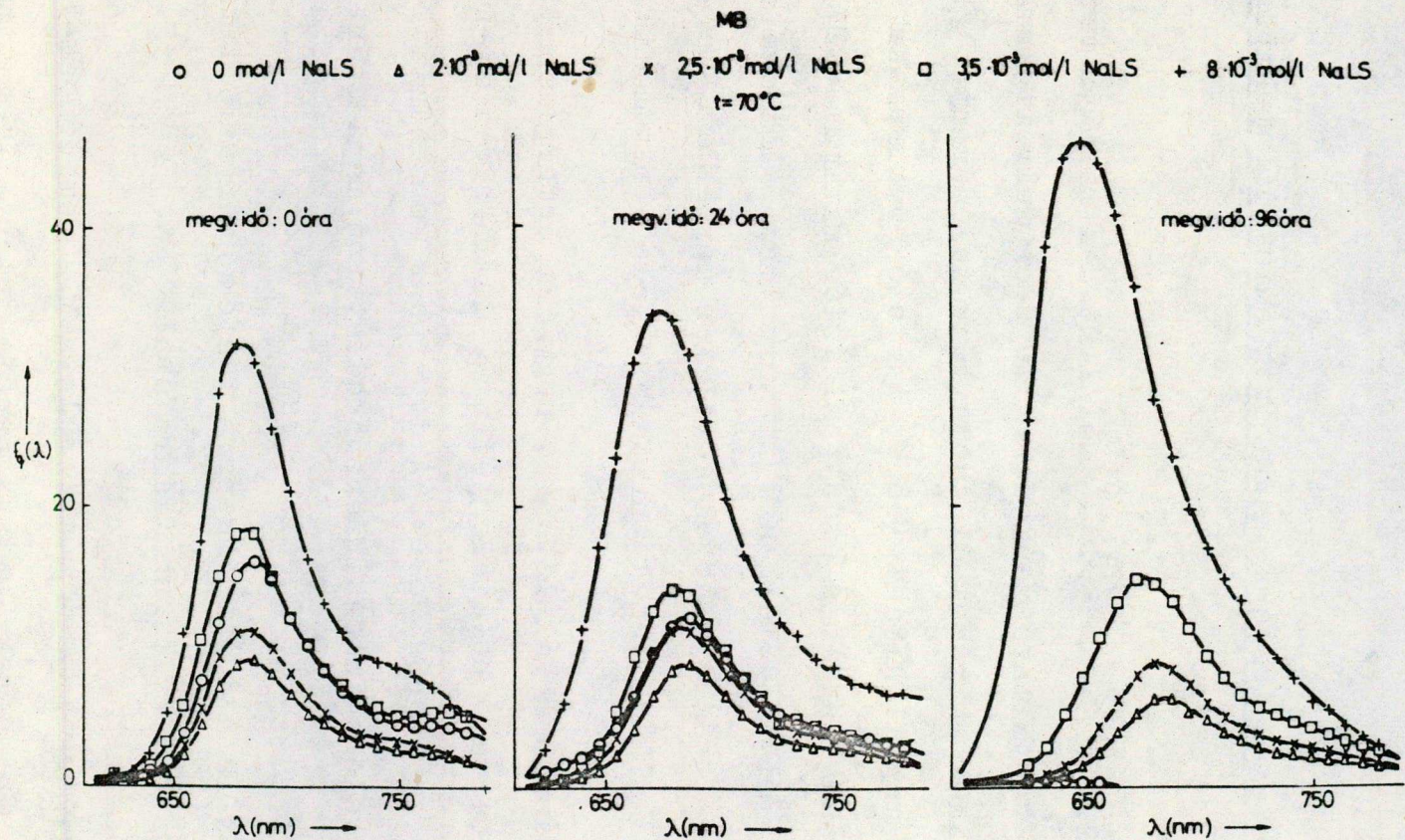
Az eddig elmondottakból jól látható, hogy a rhodamin 6G-t tartalmazó rendszer jó stabilitást mutat.

A metilénkék-detergens rendszerek emissziós tulajdonságai

A 22. ábrán az $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l koncentrációju metilénkéket tartalmazó rendszerek 70°C -on felvett lumineszcencia-spektrumaiból tüntettünk fel néhányat /lásd a 0 órás megvilágítási időhöz tartozó spektrumokat!/. Látható, hogy a vizes oldat emissziós maximuma 687 nm -nél van, míg a detergenst is tartalmazó oldatoké a NaLS koncentrációja növelésével kis mértékben, de - a rövidebb hullámhosszak tartománya felé - eltolódik.

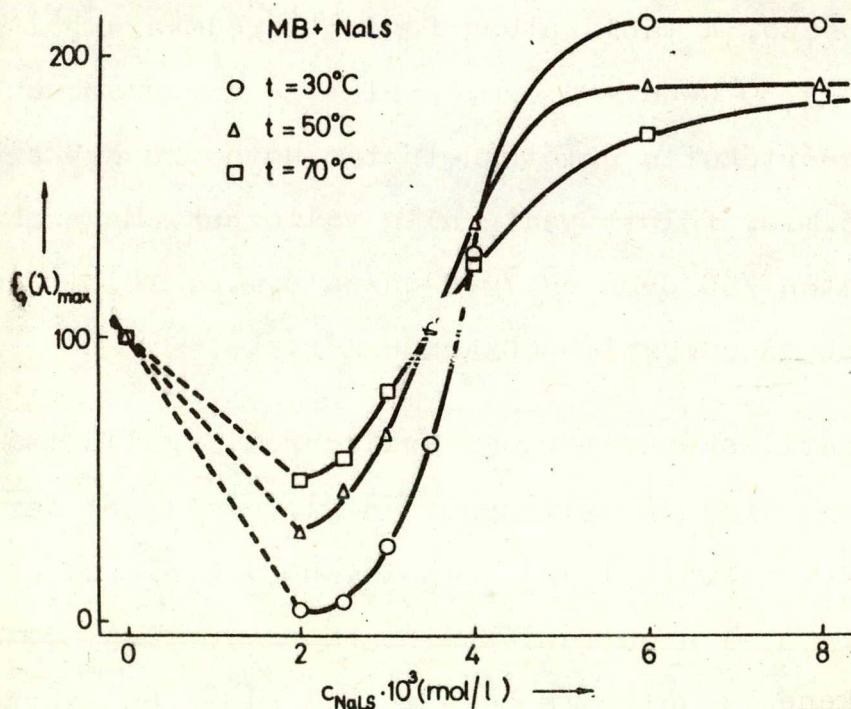
Az ábráról jól látható, hogy kis detergensnek a rendszerbe való bevitele jelentős lumineszcencia-intenzitás csökkenést okoz. A detergens koncentrációjának növelése intenzitásnövekedést von maga után, tehát a rendszer emisszióképessége fokozatosan nő. Ez a tény is a detergens és a festék szorosabb kémiai és fizikai kölcsönhatására utal.

Megvizsgáltuk a hőmérsékletnek a metilénkék-detergens rendszerek lumineszcencia-intenzitás maximumaira való hatását. A kapott eredményeket a 23. áb-



22. ábra

rán tüntettük fel. /Az ábra a 0 mol/l detergenst tartalmazó oldatok emissziós maximumára vonatkoztatott, relativ értékeket tüntet fel./ Az ábráról jól



23. ábra

látható, hogy a hőmérséklet hatással van a metilénkék-detergens rendszer emisszióképességére. Ugyanis kis detergens-koncentrációnál, egészen a c.m.c.-ig a hőmérséklet növelésének hatására nőnek a fluoreszcencia-intenzitások értékei. A c.m.c.-től kezdődően növekvő hőmérséklettel csökkennek az intenzitások maximumának értékei, tehát a c.m.c. fölött nagy szerepet játszik a hőmérsékleti kioltás.

A metilénkéket tartalmazó rendszerek fluoreszcencia-intenzitásának a sötétben-tartás, ill. megvilágítás hatására létrejövő változásait vizsgáló méréseink eredményeit a XI. és XII. táblázatban gyűjtöttük össze. A táblázatban foglalt eredményekből látható, hogy 30°C-on - a c.m.c. alatt - a rendszerek intenzitás-értékei a sötétben-tartás hatására csökkennek, a c.m.c. fölött pedig alig változnak. Magasabb hőmérsékleten /50°C-on és 70°C-on/ a c.m.c. fölött is számottevőbb az emisszió-csökkenés mértéke.

A metilénkék-detergens rendszerek megvilágítás hatására létrejövő változásait a XII. táblázat tartalmazza. A táblázatból jól látható, hogy a c.m.c. alatti detergens-koncentrációknál igen nagymértékű emissziós csökkenés következik be a megvilágítás hatására a $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaIS-ot tartalmazó oldatokig. Érdekes módon a $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l és $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l MB-et tartalmazó oldatok emisszió-képessége a megvilágítás hatására jelentősen megnő.

Az emisszió-intenzitásának fentebb leírt változásai mellett még a maximum-helyeknek a NaIS koncentrációjával arányosan növekvő, a rövidebb hullámok felé való eltolódását is láthatjuk. A megvilágítás hatására létrejövő változásokat, együtt, a 22. ábra tünteti fel, kiragadva a 0; 24; 96 órás megvilágítási időkhöz tartozó néhány spektrumot.

XI. táblázat

A metilénkék-detergens-rendszerek relatív $f_q/\lambda/\max$ értékei és helyei

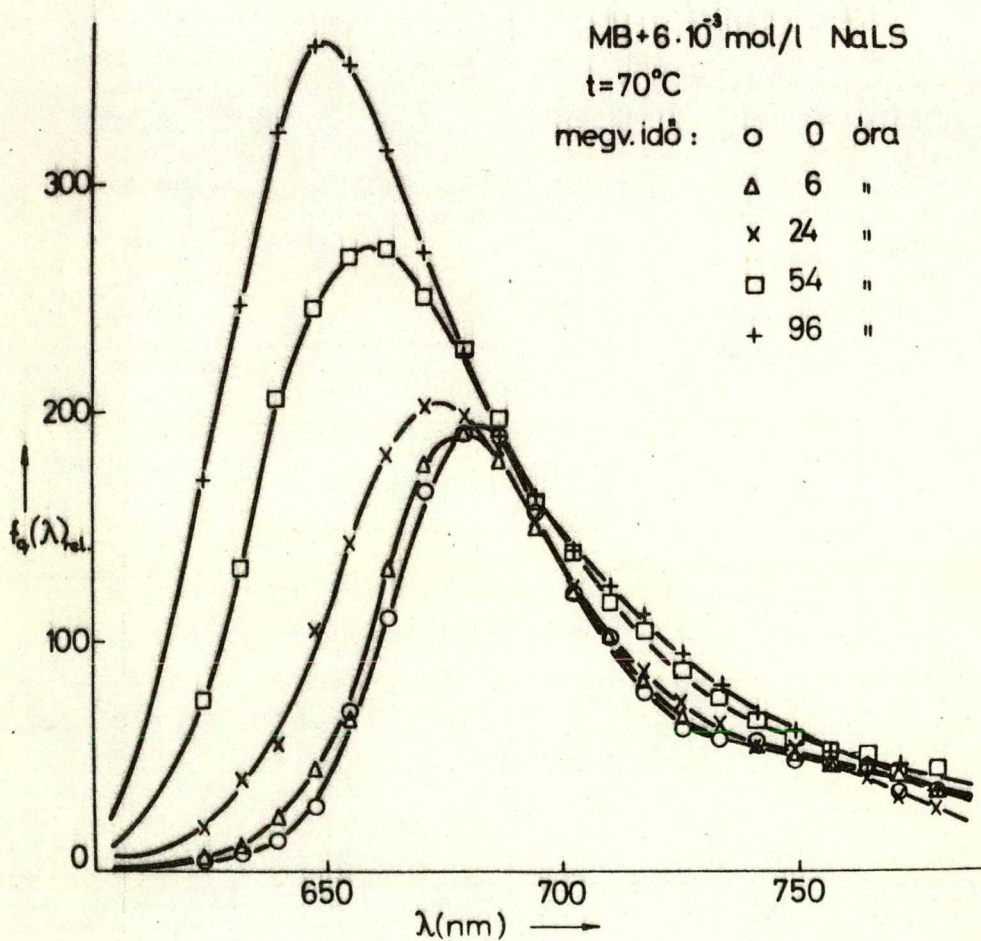
$C_{NaIS} \cdot 10^3$ /mol/l/	t = 30°C			t = 50°C		
	A sötétben-tartás időtartama /óra/					
	0	24	96	0	24	96
0	$\frac{100,0}{685,0}$	$\frac{131,5}{683,5}$	$\frac{118,4}{685,0}$	$\frac{100,0}{684,0}$	$\frac{88,2}{684,5}$	$\frac{87,4}{684,5}$
2	$\frac{4,8}{685,0}$	$\frac{8,1}{684,5}$	$\frac{7,4}{685,0}$	$\frac{31,5}{684,0}$	$\frac{29,3}{684,0}$	$\frac{28,1}{683,5}$
2,5	$\frac{7,0}{683,5}$	$\frac{7,5}{685,0}$	$\frac{7,0}{684,5}$	$\frac{45,4}{682,5}$	$\frac{42,9}{682,0}$	$\frac{42,4}{681,5}$
3	$\frac{26,5}{683,0}$	$\frac{17,2}{683,5}$	$\frac{11,5}{683,5}$	$\frac{81,0}{682,0}$	$\frac{67,7}{681,0}$	$\frac{53,2}{680,5}$
3,5	$\frac{62,5}{683,0}$	$\frac{89,9}{683,0}$	$\frac{77,0}{683,0}$	$\frac{102,9}{683,5}$	$\frac{73,4}{680,5}$	$\frac{69,0}{680,5}$
4	$\frac{128,8}{682,5}$	$\frac{162,7}{683,5}$	$\frac{141,4}{683,0}$	$\frac{139,1}{681,5}$	$\frac{127,3}{681,5}$	$\frac{115,3}{681,5}$
6	$\frac{210,0}{681,5}$	$\frac{210,0}{681,0}$	$\frac{179,6}{682,0}$	$\frac{186,9}{681,5}$	$\frac{187,3}{681,5}$	$\frac{165,4}{681,5}$
8	$\frac{209,0}{681,5}$	$\frac{212,5}{682,0}$	$\frac{183,9}{682,0}$	$\frac{187,9}{681,0}$	$\frac{184,1}{682,0}$	$\frac{166,7}{681,5}$

XII. táblázat

A metilénkék-detergens rendszerek relatív $f_q/\lambda/\max$ értékei és helyei

$C_{NaLS} \cdot 10^3$ /mol/l/	t = 70°C			t = 70°C		
	A sötétben-tartás időtartama /óra/			A megvilágítás időtartama /óra/		
	0	24	96	0	24	96
0	$\frac{100,0}{687,0}$	$\frac{88,5}{685,0}$	$\frac{83,2}{684,5}$	$\frac{100,0}{687,0}$	$\frac{75,9}{685,0}$	$\frac{-}{-}$
2	$\frac{56,5}{685,0}$	$\frac{43,3}{684,5}$	$\frac{48,3}{685,0}$	$\frac{56,5}{685,0}$	$\frac{54,8}{685,0}$	$\frac{39,8}{684,5}$
2,5	$\frac{70,1}{685,0}$	$\frac{53,8}{683,5}$	$\frac{46,7}{684,0}$	$\frac{70,1}{685,0}$	$\frac{70,4}{683,5}$	$\frac{55,2}{681,5}$
3	$\frac{81,0}{683,5}$	$\frac{66,5}{683,0}$	$\frac{65,0}{683,0}$	$\frac{81,0}{683,5}$	$\frac{79,0}{682,0}$	$\frac{72,6}{676,5}$
3,5	$\frac{104,3}{683,5}$	$\frac{69,6}{682,5}$	$\frac{62,2}{682,5}$	$\frac{104,3}{683,5}$	$\frac{88,2}{681,5}$	$\frac{92,5}{674,5}$
4	$\frac{124,9}{683,5}$	$\frac{89,8}{682,5}$	$\frac{76,7}{681,5}$	$\frac{124,9}{683,5}$	$\frac{88,1}{679,5}$	$\frac{100,7}{671,0}$
6	$\frac{170,0}{683,0}$	$\frac{159,7}{682,5}$	$\frac{146,7}{681,0}$	$\frac{170,0}{683,0}$	$\frac{203,5}{674,0}$	$\frac{361,0}{649,5}$
8	$\frac{184,0}{681,0}$	$\frac{171,1}{682,5}$	$\frac{151,6}{681,5}$	$\frac{184,0}{681,0}$	$\frac{210,3}{674,5}$	$\frac{286,0}{646,5}$

Az érdekes módon viselkedő $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaLS-ot tartalmazó oldatoknak a megvilágítás hatására bekövetkező változásait a 24. ábrán tüntettük fel.



24. ábra

Az ábráról jól látható, hogy a megvilágítási idő növelésével nő az emisszió-képesség, másrészt nő az oldat emissziós maximuma helyének a rövidebb hullámhosszak felé való eltolódása. A 96 órás meg-



világítás hatására kb. 200 %-os intenzitás-növekedés, másrészt 34 nm-es eltolódás tapasztalható. Ez az eredmény azért tűnik igen érdekesnek, mert ezen oldatnál abszorpció-csökkenést és az abszorpciós spektrumban nagyobb, kb. 55 nm-es eltolódást tapasztaltunk /4.2. pont/. Véleményünk szerint ezen érdekes eredmény éppen a fentebb leírt változások miatt kapcsolatba hozható a rendszerek lokális hőmérséklete megváltozásával [52]. Ezen indoklás további diszkussziókat, méréseket igényel.

5. A KAPOTT EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE, DISZKUSSZIOJA

A különböző festék-detergens /micella/-rendszerek stabilitását vizsgáló méréseink, vizsgálataink eredményét az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- 1./ Vezetőképességi méréseink során kiderült, hogy
 - a. a tiszta NaIS esetén a c.m.c. értéke a hőmérséklettől függetlenül a $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l koncentrációnál, míg festék jelenlétében az alkalmazott festéktől és a hőmérséklettől függetlenül a $3,5-3,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l értéknél található;
 - b. a festék-detergens rendszerek vezetőképességi értékeinek stabilitására nézve a sötétbentartás és a megvilágítás közömbös paraméter;
 - c. a festékek tiszta vizes oldatainál sötétbentartás hatására a vezetőképességi értékeknek egy telítési érték felé való tartását figyelhettük meg. E tény magyarázata további vizsgálatokat, diszkussziókat igényel;
 - d. a Rh 6G és a MB festékek vizes oldatainak vezetőképessége megvilágításkor a sötétbentartás hatására létrejött változásoktól jelentősen eltér: a megvilágítási idő növelésével

arányosan, rohamosan nő. E tény a két festék fotokémiai szétesésével hozható kapcsolatba. Meglepő módon a Th vezetőképessége - az előzőektől eltérően - konstans értéken marad.

2./ A festéket tartalmazó micella-rendszerek abszorpció tulajdonságairól elmondható, hogy

- a. a detergens oldatok abszorpció tulajdonságait jelentősen befolyásolja mind a detergens koncentrációja, mind a hőmérséklet. A Th, a Rh 6G és a MB esetén, különböző, a festék-aggregátumoknak, valamint festék-detergens komplex sók létrejöttének tulajdonítható abszorpció helyi maximumok, abszorpció sávok létrejöttét tapasztaltuk. E sávok értékeire a hőmérséklet jelentős befolyással van;
- b. a vizsgált rendszerek a sötétben-tartás hatására a c.m.c. érték alatt jelentősen "kifehérednek", szintelenednek, azaz abszorpció maximumaik értéke csökken. A c.m.c. fölött a rendszerek jó stabilitást mutatnak: az abszorpció sávok értékei gyakorlatilag konstans értéken maradnak;
- c. megvilágítással szembeni legnagyobb stabili-

tást a Rh 6G-detergens rendszer mutatott, a Th-detergens, ill. MB-detergens rendszerek a c.m.c. alatt teljesen kifehérednek, e festékek a megvilágítás hatására létrejövő - általunk nem vizsgált - fotokémiai reakció folytán szétesnek. MB esetén a jelentős abszorpció-csökkenés mellett igen nagymérvű, a detergens koncentráció növekedésével növekvő, a rövidebb hullámhosszak felé történő abszorpció-s-maximumhely eltolódást tapasztaltunk. A vizsgált rendszerek mindegyike a c.m.c. felett is jelentős abszorpció-csökkenést mutat a megvilágítás hatására. A festék-detergens rendszerek megvilágítást tekintve nem tekinthetők stabilaknak, a változásokért azonban nem a micella-rendszer, hanem a festékek tehetők felelőssé.

- 3./ A festék-detergens rendszerek emissziós tulajdonságait vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy
- a. a festékeket tartalmazó rendszerek emissziós intenzitásának értékére igen nagy befolyással van egyrészt a detergens koncentrációja, másrészt a hőmérséklet. Spektrális változásokat azonban a fentebbi két paraméter /NaIS koncentráció, hőmérséklet/ hatására nem találtunk;
 - b. a tanulmányozott rendszerek sötétben-tartás ha-

tására "fáradni" látszanak, emisszió-képességük jelentősen csökken;

- c. a megvilágítás hatására a rendszerek emissziós csökkenései még kifejezettebbek. Th és MB festékeknél a c.m.c. alatt a rendszerek gyakorlatilag nem világítanak;
- d. a MB megvilágítás hatására igen meglepően viselkedett, az emissziós maximumok helyei a megvilágítási idővel és a NaLS koncentrációjával arányosan a rövidebb hullámhosszak felé tolódtak. A $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l és $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l NaLS-ot tartalmazó oldatok emissziós intenzitásai a várt csökkenéssel szemben jelentős növekedést mutatnak.

Összegezve: a vizsgált három detergens-rendszerről a sötétben-tartást tekintve vezetőképességi, de különösen abszorpciós és emissziós mérések alapján állítható, hogy a c.m.c. alatt, tehát a rendezett struktúra felvétele előtt instabilak, a c.m.c. felett pedig minden hőmérsékleten stabilabbak.

A sötétben stabil rendszerek megvilágítás hatására instabilakká válnak. Az instabilitás a festékeknek a megvilágításkor létrejövő fotokémiai változásaival hozható kapcsolatba.

A disszertáció a József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai és Biofizikai Tanszékein készült. Mindenekelőtt köszönettel tartozom az intézetek igazgatóinak, Dr. Ketskeméty István és Dr. Szalay László tanszékvezető professzoroknak, a fizikai tudományok doktorainak, azért, hogy a disszertáció elkészítéséhez szükséges méréseket intézetükben elvégezhettem.

Külön szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, Dr. Hevesi János docensnek, a fizikai tudományok kandidátusának, mindazért az igen sokoldalú segítségért, hasznos tanácsért, diszkusszióért, amellyel a disszertáció megírásánál munkámat segítette, a disszertáció elkészültét nagymértékben támogatta.

Konkluzió:

- a./ a festék-detergens rendszereket nem szabad hosszú ideig tárolni, még sötétben sem /"kifáradás"/,
- b./ a tartós megvilágítás kimondottan káros,
- c./ a magas hőmérsékletű kísérleti körülményeket lehetőleg kerülni kell.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Farkas, G.: Növényi anyagcsereélettan, Akadémiai Kiadó, Bp. /1968/.
- [2] Emerson, R., W. Arnold: J. Gen. Physiol., 16, 191 /1932/.
- [3] Gaffron, H., K. Wohl: Naturwissensch., 24, 81 /1936/.
- [4] Kok, B., W. Gott: Plant Physiol., 35, 802 /1960/.
- [5] Clayton, R.K.: Photochem. Photobiol., 1, 201 /1962/.
- [6] Szalai, I.: Növényélettan, Tankönyvkiadó, Bp. /1968/.
- [7] Emerson, R.: Ann. Rev. Plant Physiol., 9, 1 /1958/.
- [8] Anderson, J.M., N.K. Boardman: Biochim. et Biophys. acta, 111, 403 /1966/.
- [9] Boardman, N.K., J.M. Anderson: Nature 203, 166 /1964/.
- [10] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen /Vandenhoeck und Ruprecht/, Göttingen /1951/.
- [11] Duysens, L.N.M.: Thesis, Utrecht /1952/.
- [12] Lamola, A.A., N.J. Turro: Energy Transfer and Organic Photochemistry /Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto, 1969/.

- [13] Das, M., E. Rabinowitch, L. Szalay, G. Papa-
georgiou: J. Phys. Chem., 71, 3543
/1967/.
- [14] Duysens, L.N.M.: Biochim. et Biophys. acta,
19, 1 /1956/.
- [15] Rabinowitch, E., L. Szalay, M. Das, N.R. Murty,
C.N. Cederstrand, Govindjee: Brokhaven
Sympos. Biol., 19 1 /1966/.
- [16] Gurinovics, G.P., A.N. Szevcsenko, K.N. Szolovjev:
Szpektroszkopija hlorofilla i rodstven-
nüh szoegyinenij /Izd. Nauka i Technika,
Minszk, 1968/.
- [17] Hill, R.: Proc. Roy. Soc. B.27, 192 /1939/.
- [18] Kocsondi, A.: Acta Philosophica Szeged, 11, 45
/1970/.
- [19] Lehoczki, E.: Az elektron gerjesztési energia
vándorlásának tanulmányozása festék-
keveréket tartalmazó detergens oldatok-
ban. Egyetemi doktori értekezés, Sze-
ged /1971/.
- [20] Singhal, G.S., E. Rabinowitch, J. Hevesi, V.
Srinivasan: Photochem. Photobiol., 11,
531 /1970/.
- [21] Hevesi, J., E. Lehoczki, E. Bálint: zs. Prikl.
Spektr., 13, 458 /1970/.
- [22] Hevesi, J., E. Bálint, E. Lehoczki: Acta Phys.
Polonica, A.38, 829 /1970/.

- [23] Bálint, E., J. Hevesi, E. Lehoczki: Acta Phys. et Chem. Szeged, 17, 119 /1971/.
- [24] Bálint, E., E. Lehoczki, J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged, 17, 15 /1971/.
- [25] Hevesi, J., Zs. Rózsa: Acta Phys. et Chem. Szeged, 17, 127 /1971/.
- [26] Lehoczki, E., E. Bálint, J. Hevesi: Zs. Prikl. Spektr., 16, 97 /1972/.
- [27] Lehoczki, E., J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged, 18, 11 /1972/.
- [28] Lehoczki, E., J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged, 18, 123 /1972/.
- [29] Rózsa, Zs.: A sugárzásnélküli energiaátadás tanulmányozása micellarendszerekben. Egyetemi doktori értekezés, Szeged /1973/.
- [30] Bor, E.: A sugárzásnélküli energiaátadás tanulmányozása több komponensű, rendezett strukturájú rendszerekben. Egyetemi doktori értekezés, Szeged /1973/.
- [31] Wagner, B.R.: Spektroskopische und photochemische Untersuchungen an Chlorophyllhaltigen Netzmittelmizellen, Dissertation, der Eberhard-Karls-Universität Zu Tübingen /1969/.
- [32] Haapala, E.: Physiologia Plantarum. 23, 187 /1970/.

- [33] Malik, W.U., O.P. Jhamb: Kolloid-Z.U.Z. Polymere, 242, 1209 /1970/.
- [34] Hevesi, J., E. Bálint, B. Németh: Acta Phys. et Chem. Szeged /Közlésre elfogadva/.
- [35] Hartley, G.S.: "Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts", Hermann et Cie, Paris /1936/.
- [36] McBain, J.W.: "Colloid Science", Heath, Boston /1950/.
- [37] McBain, J.W.: Solubilization and other factors in detergent action. In "Advances in Colloid Science" /E.O.Kraemer, ed/ 1, 124 /1942/.
- [38] Hess, K., W. Philippoff, H. Keiss: Kolloid Z., 88, 40 /1939/.
- [39] Winsor, P.A.: Chem. Rev., 68, 1 /1968/.
- [40] Corrin, M.L., H.B. Klevens, W.D. Harkins: J. Chem. Phys., 14, 480 /1946/.
- [41] Mukarjee, P., K.J. Mysels: J. Am. Chem. Soc., 77, 2937 /1955/.
- [42] Klevens, H.B.: J. Chem. Phys., 51, 1143 /1947/.
- [43] Frey-Wyssling, A., K. Mühlethaler: "Ultrastructural Plant Cytology" Elsevier Publ. Comp. Amsterdam-London-New York /1965/.
- [44] Harkins, W.D., R.W. Mattoon, M.L. Corrin: J. Am. Chem. Soc., 68, 220 /1946/.
- [45] Terenin, A.N.: Izv. AN SSSR, szer. biol., 3, 369 /1947/.

- [46] Stigler, D.: J. Phys. Chem., 68, 3603 /1964/.
- [47] Corrin, M.L., W.D. Harkins: J. Chem. Phys. 14,
641 /1946/.
- [48] Ljovsin, V.L.: Izv. AN SzSzSzR, 20, 397 /1956/.
- [49] Conn, H.J.: A Handbook on the Nature and Uses
of the Dyes Employed in the Biological
Laboratory U.S.A. /1953/.
- [50] Erdey-Gruz, T., J. Prosz: Fizikai-kémiai prak-
tikum, Tankönyvkiadó, Bp. /1962/.
- [51] Ljovsin, V.L.: Folyékony és szilárd anyagok fo-
tolumineszcenciája. Akadémiai Kiadó, Bp.
/1956/.
- [52] Ringler, A.: Spektrumjellemezők és lokális hő-
mérséklet. Egyetemi doktori értekezés
/1971/.