

József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete

AZ ELEKTRON GERJESZTÉSI ENERGIA VÁNDORLÁSÁNAK VIZSGÁLATA  
VISZKOZUS KEVERÉKOLDATOKBAN A FLUORESCENCIA-KIOLTÁS ÉS  
POLARIZÁCIÓ ALAPJÁN

Doktori disszertáció

Várkonyi Zoltán

Szeged

1968



Diss. B 629



## Tartalomjegyzék

	Oldal
Bevezetés .....	1
1. §. <u>A fluoreszcencia-kioltásra vonatkozó korábbi elméletekről</u> .....	5
2. §. <u>A rezonanciás energiaátadás</u> .....	8
1. A Förster-féle elmélet .....	8
2. Egyéb elméletek .....	12
3. §. <u>Az oldatok viszkozitásának hatása a kioltott oldatok fluoreszcenciájának polarizációs fokára</u> .....	20
4. §. <u>Kísérleti módszerek</u> .....	27
1. Az abszorpció spektrum meghatározása .....	27
2. Az emisszió spektrum meghatározása .....	30
3. A fluoreszcencia polarizációs foka .....	33
4. A fluoreszcencia relatív hatásfokának meghatározása .....	36
5. A lumineszcencia csillapodási idő meghatározása .....	36
6. Egyéb mérések .....	37
5. §. <u>A vizsgált rendszerek kiválasztása és összetétele</u> .....	38

	Oldal
<b>6.9. <u>Az eredmények ismertetése és diszkussziója</u> ...</b>	40
1. Az abszorpciós mérések eredményei .....	40
2. Az emissziós mérések eredményei .....	44
3. A relatív határfok-mérések eredményei .....	51
4. Az energiavándorláson alapuló különböző ki- oltási elméletek érvényességének vizsgálata	54
5. A polarizációs mérések eredményei; a Perrin- Ljovsin formula érvényességének vizsgálata .	69
<b>Az eredmények összefoglalása .....</b>	80
<b>Felhasznált irodalom .....</b>	86

## B e v e z e t é s

Az elektron gerjesztési energia átadásának, az energia-vándorlásnak nagy szerepe van sok fizikai, kémiai és biológiai folyamatban, többi között a fluoreszcencia-jelenségekben is. Az energiaátadás lényege abban áll, hogy a rendszer, pl. az oldat egyik gerjesztetlen molekulája - pl. foton abszorpciója útján - energiát vesz fel, gerjesztetté válik, majd energiáját átadja egy másik, eredetileg gerjesztetlen molekulának. Az energia átadását háromféle mechanizmus alapján értelmezzük.

a) Ha a primér gerjesztett molekulák által kibocsátott fénykvantumokat egy hasonló típusú gerjesztetlen molekula elnyeli, reabszorpcióról beszélünk,

b) ha a gerjesztett molekula ütközés útján adja át energiáját az eredetileg gerjesztetlen molekuláknak, ütközéses energiaátadásról beszélünk,

c) ha a gerjesztett molekula egy tőle viszonylag távol lévő molekulának rezonancia útján adja át energiáját, sugárzás nélküli vagy rezonanciás energiaátadásról beszélünk.

A fotonok révén megvalósuló sugárzásos energiaátadás már korábban ismert volt; az ilyen energiaátadást több szerző triviálisnak nevezi. Az ezzel összefüggő kérdéseket, valamint a sugárzásos energiaátadás következtében fellépő

szekunderlumineszcencia hatásait BUDÓ /1/ és KETSKEMÉTY /2/ tárgyalja részletesen.

Számos lumineszcencia-jelenséget, mint például a szenzibilizált emissziót, az idegen- és a koncentrációs kioltást, továbbá a koncentrációs depolarizációt nem lehetett sem ütközéssel, sem reabszorpcióval magyarázni, ezért kellett feltételezni, hogy keverékekben (gázban vagy oldatban) lévő részecskék között a gerjesztési energia sugárzás nélküli átadása megy végbe. Ha a sugárzás nélküli energiaátadást figyelmen kívül hagyjuk, akkor a fluoreszcencia-jellemzők koncentrációtól való függése nem értelmezhető, tehát a sugárzás nélküli energiaátadási folyamatokat valóságos fizikai folyamatnak kell tekinteni (KETSKEMÉTY /2/). Az energiavándorlással magyarázható fluoreszcencia-jelenségekkel kapcsolatban számos cikk és monográfia jelent meg (pl. /3/, /4/, /5/, /6/ stb.). Legutóbb DOMBI /7/ foglalta össze e témakörrel kapcsolatos eddigi eredményeket és finomította a keverékoldatokra korábban megadott összefüggéseket, valamint módszerrel dolgozott ki az energiaátadásban szerepet játszó részfolyamatok gyakoriságának meghatározására.

Az utóbbi időben a keverékoldatokhoz igen hasonló tulajdonságú folyadék szcintillátorokon (olyan keverékoldatokon, amelyeknél az oldószert a primár elnyelő és az oldott anyag fluoreszcenciáját észlelik) végzett vizsgálatok alapján fejlesztették tovább a sugárzás nélküli energiaátadás elméletét (pl. KALLMAN és PURST /8/, BAGDASZARJÁN és MÜLER /9/ stb.).

Az energiaátadás problémájának vizsgálata rendkívül jelentős a fotoszintézis jelenségénél is, ugyanis az ún. fotoszintetikus egység elemei között a gerjesztési energia vándorlását kell feltételezni. E kérdéskör irodalma is széleskörű (pl. CLAYTON /10/, DUYSBENS /11/).

Az említett példákban is látható, hogy az energiavándorlással való foglalkozás igen széleskörű. Ennek ellenére az energiavándorlás több kérdése még nem tekinthető lezártnak, részben azért, mert a vizsgálatok során sokszor bizonyos egyszerűsítő feltevéseket alkalmaznak (pl. eltekintenek a molekulák diffúziós mozgásától a gerjesztett állapot időtartama alatt /3/), részben pedig azért, mert erősen egyszerűsített modelleket használnak (JABLONSKI /4/, /5/) az energiaátadás értelmezéséhez. Moha e feltevéseknek viszonylag tág határok között létjogosultságuk van, mégis a pontosabb vizsgálatok során túl kell lépni azokon. Vannak olyan munkák is (pl. /9/, /12/, /6/), amelyek igyekeznek kiküszöbölni a fent említett elhanyagolásokat, azonban általában kevés kísérleti adatuk van az elmélet igazolásához.

A fentiek alapján célszerűnek látszott:

a) Alkalmasan megválasztott két oldott komponensű keverékoldat rendszer esetén szisztematikusan - viszkozitás, kioltó-koncentráció és hőmérsékletfüggés alapján - megvizsgálni a gerjesztési energia vándorlásának szerepét a fluoreszcencia-kioltásban és a fluoreszcencia-depolarizációban.

b) A mérések alapján megvizsgálni a FÜRSTER /3/ féle energiavándorlási elméletnek, ill. az azon alapuló egyéb elméleteknek (pl. /9/, /12/, /6/ stb.) a teljesülését különös tekintettel a diffúzió szerepére.



1.5. A fluoreszcencia-kioltásra vonatkozó korábbi elméletekről

A fluoreszcencia intenzitását, ill. pontosabban a hatásfokot, bizonyos belső, ill. külső tényezők csökkenthetik, vagyis a gerjesztési energia egy része nem lumineszkálási, hanem hővé vagy másfajta energiává alakul át. A lumineszcencia eme kioltását okozó főbb tényezők lehetnek a következők: az oldott lumineszkáló anyag koncentrációjának növelése (koncentrációs kioltás), a hőmérséklet emelése (hőmérsékleti kioltás), a rendszer lumineszcencia-spektruma területén abszorbeáló vagy nem abszorbeáló idegen anyagnak az oldatba való bevitele (idegen kioltás), az oldott anyag molekuláinak és az oldószernek a kölcsönhatása, fotokémiai és diffúziós folyamatok, a gerjesztési energia vándorlása stb.

A kioltás mechanizmusának magyarázatára több megfontolás jött létre. Ezek vizsgálata jelentős a lumineszcencia-kutatás egésze szempontjából, mert a kioltás mértékéből és módjából, azaz a gerjesztési energiának sugárzásos és sugárzás nélkül történő átadásának gyakoriságából következtetni lehet a gerjesztési energia molekulán belüli vándorlásaira, a gerjesztett molekulában végbemenő folyamatokra, és a fotolumineszcencia különböző tulajdonságaira. A kioltás - közelebbről az idegen anyagokkal történő kioltás -

mechanizmusának vizsgálatával sok szerző foglalkozik, ezért a teljesség igénye nélkül az idegen anyagokkal történő kioltási elméletek kialakulásának csupán a jelentősebb állomásait soroljuk fel.

A lumineszcencia-kioltás első elméletét 1928-ban LJOVSKIN és Sz.I. VAVILOV /13/ adták meg. Koncentrációs kioltási vizsgálatok alapján a hatásfok csökkenését a gerjesztett fosztékumolekula és a többi oldott molekula közti másodfajú ütközéssel magyarázták. Később VAVILOV /14/ az idegen kioltás esetére alkalmazta /13/ megfontolásait és azt tapasztalta, hogy csak kicsiny viszkozitás és kis kioltó koncentráció esetén ad az elmélet a kísérleti tapasztalatokkal jó egyezést. Az eltérés értelmezésére a hatásgömb (a gerjesztett molekula középpontja köré írt azon gömb, amelynek felületéhez érkeve egy kioltó részecske másodfajú ütközéssel kioltást hoz létre) fogalmának bevezetésével VAVILOV és FRANCE /15/ 1931-ben a korábbi elméletet általánosították. Megállapításaik szerint a kioltási görbét, vagyis a relatív hatásfoknak a kioltó anyag koncentrációjával való változását megadó függvényt az

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{e^{Ac} (1 + BTc)} \quad (1,1)$$

egyenlet írja le, amelyben  $\eta/\eta_0$  a relatív hatásfok, A és B a rendszerre jellemző konstansok, T(°K) az oldat hőmérséklete, c az idegen kioltó anyag koncentrációja. Annak ellenére, hogy a diffúzió fellépését Vavilov és Franck nem vették kellő mértékben figyelembe, észrevették azt, hogy a ha-

tágúbb térfogata viszkozitás-függő. A következő jelentős állomás VAVILOV /16/ munkája, amelyben a kioltási folyamatokat két osztályba sorolja. SZVESNYIKOV /17/, ill. /18/ munkáiban a /15/-ben felvetett gondolatot fejleszti tovább, amikor is a diffúzió jelenségével összefüggésben magyarázza a kioltást okozó másodfajú ütközést, bár csupán csak a kioltó részecske diffúzióját veszi számításba. Jelentős helyet foglal el FÜRSTER /3/ később részletesebben ismertetendő munkássága a kioltás értelmezésében. Fürster kioltási elméletét két fokozatban vezeti le és VAVILOV /16/-hoz hasonlóan a kioltási jelenségeknek két egymástól elvileg különböző típusát adja meg, a statikus és a dinamikus kioltást. FÜRSTER /3/ elméletének kidolgozása óta számos dolgozat jelent meg, amely a két kioltási típus vizsgálatával, valamint a kioltó anyagoknak az egyes típusokba való sorolását tartalmazza. Intézetünkben az idegen anyagokkal történő kioltás-vizsgálatokkal kapcsolatban meg kell említeni SZÜLLÖSY /19/, HEVESI /20/ és BÁLINT /21/ munkáit.

## 2.5. A rezonanciás energiaátadás

A dinamikus kioltásban szerepet játszó eme energiaátadás oldatban úgy jön létre, hogy az oldat fluoreszcencia-spektrumának hosszabb hullámu tartományában abszorbeáló kioltó idegen anyag veszi át sugárzás nélküli energiaátadási folyamat révén a gerjesztési energiát a primár gerjesztett részecskétől. A jelenség értelmezésére több elmélet alakult ki.

### 1. Förster-féle elmélet

Förster elméletének kifejtésekor (/22/ és /23/) feltételezte, hogy

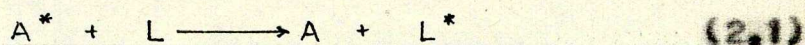
a) a gerjesztett állapot időtartama alatt a gerjesztett és a kioltó molekulák egymáshoz képest nem mozdulnak el (tehát a diffuziót elhanyagolta), a kioltás független az oldószer viszkozitásától,

b) a gerjesztő és a kioltó molekulák energiafelvétel és -leadás szempontjából dipólus oszcillátorok,

c) a gerjesztési energia vándorlása a gerjesztett és a gerjesztetlen molekulák közötti rezonanciás kölcsönhatás következtében lép fel.

A kioltást ekkor a következőképpen lehet értelmezni. Jelöljük a gerjesztett A molekulát  $A^*$ -gal, a kioltó molekulát L-lel. A gerjesztési energia az elsődlegesen gerjesztett

A\* molekuláról nagyobb távolságból is átmehet az L molekulára, ha az L kioltó molekulának magának is van egy olyan L\* gerjesztési állapota, amelynek energiája kisebb, mint az A\*-é, vagy azzal legfeljebb egyenlő, akkor



és ekközben az A\* fluoreszcenciája is kioltódik. Ha maga az L kioltó molekula is fluoreszcenciaképes, úgy annak szenzibilizált fluoreszcenciája jelentkezik.

Förster szerint a gyakorlatilag legjelentősebb dipol-dipol kölcsönhatásra vonatkozóan a gerjesztési energia átadásának gyakorisága (pl.  $\text{sec}^{-1}$ -ben)

$$n_{AL} = \frac{1}{\tau_{oA}} \cdot \left( \frac{R_o}{R} \right)^6, \quad (2,2)$$

amelyben  $\tau_{oA}$  a szenzibilizáló A molekula gerjesztett állapotának természetes közepes élettartama (pl.  $\text{sec}$ -ban) a kioltó L távollétében, R a szenzibilizáló gerjesztett A\* molekulája és az L akceptor molekulája közti távolság.  $R_o$  az un. kritikus távolság, amely a két molekula, A és L közötti azt az átlagos távolságot jelenti, amelynél az energiaátmenetnek ugyanaz az  $1/\tau$  a gyakorisága, mint amekkora a primér gerjesztett molekulák kiejárázásának a gyakorisága. A (2,2) formulában szereplő  $R_o$ -ra FÖRSTER /3/ a következő formulát kapta:

$$R_o = \sqrt[6]{\frac{9 \times 10^2 (1n 10)^2 \cdot c^2 \cdot \tau_{oA} \cdot J_{\bar{\nu}}}{16 \pi^4 n^2 (N')^2 \bar{\nu}_o^2}}, \quad (2,3)$$

amelyben a már definiált mennyiségeken kívül  $c$  a vákuumbeli fénysebesség,  $n$  az oldat törésmutatója,  $N = 6,02 \cdot 10^{20}$ , az 1 millimol térfogatban lévő molekulák száma,  $\kappa$  egy tényező, amely a kölcsönhatásban lévő molekulák kölcsönös orientációjától függ (oldatok esetén, teljes rendezetlenséget feltételezve  $\bar{\kappa}^2 = 2/3$ ),  $\bar{\nu}_0$  a tiszta elektronátmenet hullámszáma és

$$J_{\bar{\nu}} = \int_0^{\infty} \epsilon_L(\bar{\nu}) \cdot \epsilon_A(2\bar{\nu}_{0A} - \bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2,4)$$

ahol  $\epsilon_L(\bar{\nu})$  a kioltó,  $\epsilon_A(2\bar{\nu}_{0A} - \bar{\nu})$  a gerjesztett molekula moláris dekadikus extinkciós koefficiensét jelenti, a megfelelő  $\bar{\nu}$  hullámszámoknál. A (2,4) formula alapján mód nyílik az  $R_0$  meghatározására.

FÜRSTER /3/ az ismertetett feltételek alapján a molekulák statisztikailag rendezetlen eloszlása esetére a következő kioltási formulát adja:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \sqrt{\pi} \left(\frac{c}{c_0}\right) e^{\left(\frac{c}{c_0}\right)^2} \left[1 - \Phi\left(\frac{c}{c_0}\right)\right] \quad (2,5)$$

amelyben  $c_0$  a fluoreszkáló és a kioltó molekula tulajdonságai által meghatározott kritikus koncentráció mol/literben; erre érvényes:

$$c_0 = \frac{3}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{N R_0^3} \quad (2,6)$$

A  $\phi(x)$  a GAUSS-féle hibaintegrál, amely - mint ismertes -

$$\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \quad (2,7)$$

Fürster a (2,5) formula alátámasztására több keverékoldatot vizsgált meg (lásd pl. /22/ és /23/-ban), a többi között egyetlen viszkozitás mellett és egyetlen hőmérsékleten a tripaflavin - rodamin B rendszert is ekvivalens oldatban. A mért  $\eta/\eta_0$ -nak a kioltó rodamin B koncentrációjától való függését leíró görbe jól megegyezett a (2,5) alapján számított un. elméleti görbével. Fürster  $c_0$  értékére (/3/ 219. oldal) azt a koncentrációt választotta, amelynél  $\eta/\eta_0 = 0,25$ , mivel a (2,5) alapján  $c = c_0$  esetén  $\eta/\eta_0$ -ra 0,25 adódik. Megjegyzi Fürster, hogy ez a  $c_0$  a kioltószerek hatásosságát jellemző un. félérték-koncentrációval ( $c_{1/2}$ ) - azaz a kioltó anyagnak azzal a mol/literben mért koncentrációjával, amelynél a kioltott oldat fluoreszcenciájának határfoka a kioltatlannak a felét teszi ki - a következő összefüggésben van (/3/ 219. oldal):

$$c_{1/2} = 0,4 c_0 \quad (2,8)$$

Emelésre méltó - és erre saját vizsgálataink megfelelő helyén még visszatérünk - , hogy a kioltási görbe alapján meghatározott  $c_0$ -ból a (2,6) egyenlettel számított  $R_0$  jóval nagyobbak adódtak, mint a (2,3) egyenlettel nyerhető  $R_0$  érték. Ilyen értelemben tehát a kioltásnak a Fürster-elmélettel való értelmezése nem egészen megnyugtató, még az esetben sem, ha a kioltási görbe menete valamely empirikusan meghatározott  $c_0$ -al kielégítően leírható.

## 2. Egyéb elméletek

GALANYIN /24/ a koncentrációs kioltás vizsgálata során - noha kissé más feltevésekből indult ki és más matematikai eljárást is alkalmazott számításainál, mint FÜRSTER - kis koncentrációk esetére FÜRSTER (2,5) formulájához hasonló összefüggést kapott. Kioltási elméletét ő is a gerjesztési energiának az oldott anyag molekulái közötti induktív rezonancia útján történő átmenetével értelmezi. Kísérleti vizsgálataiban nem mindig kapott az elmélettel kielégítően megegyező kísérleti adatokat.

Annak ellenére, hogy FÜRSTER /23/ és GALANYIN /24/ különböző folyamatokat vizsgált, nevezetesen FÜRSTER az idegen kioltást, Galanyin pedig a koncentrációs kioltást, eredményül lényegében azonos kioltási formulát kaptak. Ezért az irodalomban a most ismertetett elméleteket együttesen FÜRSTER-Galanyin-elmélet néven emlegetik.

A FÜRSTER-Galanyin-elméletben tett megszorító feltevések jogosságát FÜRSTER /23/ vizsgálatain kívül LATT /25/ és DREKNAGE /26/, BOWEN és LIVINGSTON /27/ kísérletekkel is igazolták, pontosabban jó egyezést tapasztaltak az  $R_0$  kísérletileg meghatározott értékei és a FÜRSTER elmélettel számított értékek között. Ezek alapján azt a következtetést vonták le, hogy az oldószer viszkozitásában beálló változások nem befolyásolják jelentősen az elektron gerjesztési energia átadásának határfokát. Más szerzők, pl. WEINREB /28/



és MELHUIS /29/ viszont azt tapasztalták, hogy az energiaátadás mértéke függ az oldat viszkozitásától és arra a következtetésre jutottak, hogy a diffúzió megkönnyíti az energiaátadást. A jelen munka egyik célja volt az is, hogy választ adjon arra a kérdésre, miért mutatkoznak ilyen ellentétes tapasztalatok a viszkozitás szerepét illetően.

Az utóbbi néhány évben több olyan cikk jelent meg, amely arra utal, hogy az energiaátadás határfoka és a viszkozitás között jelentős összefüggés tapasztalható, azaz, hogy a gerjesztett állapot élettartama alatt nem tekinthetünk el a molekulák mozgásától és ezért a Förster-féle elmélet korrekcióra szorul. Ilyen értelemben egészítette ki a Förster elméletet BAGDASZARJÁN és MÜLLER /9/. E munkában kimutatják, hogyha a gerjesztés időtartama alatt el lehet tekinteni a molekulák Brown-féle mozgásától, akkor a Förster-féle elmélet teljesen folyadék-szcintillátoroknál is (akár az oldószer, akár az oldott anyag a donor); ha azonban nem lehet eltekinteni a Brown-mozgástól, akkor az energiaátadás jóval hatásosabban megy végbe, mint ahogyan az a Förster-elméletből következne. A megfontolásokban arra az esetre szorítkoznak, amikor az akceptor koncentrációja annyira kicsiny, hogy minden gerjesztett donor molekula gyakorlatilag csak egy közeli akceptor molekula hatássférájában található. Ha a Brown-féle mozgástól el lehet tekinteni, a kioltási formula a következő /9/:

$$\gamma = \left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3 \arctg \left(\frac{R_1}{R_0}\right)^3 \quad (2,9)$$

Ez a formula annak ellenére, hogy folyadék-szcintillátorokkal kapcsolatosan vezették le, tulajdonképpen a Förster-féle kioltási formulával gyakorlatilag megegyező kioltási görbére vezet. A (2,9) egyenletben  $\gamma$  a gerjesztett donor molekuláknak azon hányadát jelenti, amelyek energiát adnak át az akceptor molekuláknak, az  $R_0$  a Förster-féle kritikus sugár,  $R_1$  pedig annak a gömbnek a sugarát jelenti, amelyben a kioltási folyamat lejátszódik. A kísérletileg nyert  $\gamma$ -kból, a  $\gamma = 1 - \eta/\eta_0$  összefüggés figyelembevételével az  $R_0$ -at a (2,9) egyenlet alapján empirikusan meg lehet határozni. Ha a gerjesztett állapot élettartama alatt a molekulák diffúziós mozgásától nem lehet eltekinteni, akkor  $R_0$  az

$$a = \frac{\left(\frac{\gamma}{c}\right)_0}{4\pi(R_{AB})^3} \quad (2,10)$$

egyenletből határozható meg, amelyben  $R_{AB}$  a donor és akceptor molekulák középpontjainak távolsága ütközéskor,  $\underline{a}$  a gerjesztett molekulák képződési sebességétől, a donor molekula körüli eloszlási függvényétől, a  $D$  diffúziós állandótól, a  $\tau$  csillapodási időtől és az  $R_0$ -tól függő mennyiség. A (2,10) egyenletben szereplő  $(\gamma/c)_0$  a  $(\gamma/c)$  értéke a  $c \rightarrow 0$  esetben. Tehát ha  $\gamma$ -t mérjük  $c$  függvényében és abból  $(\gamma/c)$ -t meghatározzuk a  $c \rightarrow 0$  kioltó koncentrációkhoz, (2,10) alapján  $\underline{a}$  meghatározható. Ezután a (9)-ben közölt  $a = f\left(\frac{R_0}{R_{AB}}, \frac{D\tau}{R_{AB}^2}\right)$  függvény táblázatból  $R_0$  meghatározható. Ha a Brown-féle mozgástól el lehet tekinteni a kapott eredmények gyakorlatilag azonosak a Förster-

-elmélet alapján nyert értékekkel. Így a (2,10) gyakorlatilag speciális esetként tartalmazza a Förster-egyenletet. Megjegyezzük azonban, hogy az elmélet kibővítése a  $D \neq 0$  esetre csupán folyadék-szcintillátorok esetén tekinthető érvényesnek, emlékeztetünk ugyanis arra a feltételezésre, hogy a gerjesztett donor gyakorlatilag csak egyetlen közeli akceptor hatáskeresztmetszében van.

Hasonló vizsgálatokat folytatott FEITELSON /12/ p-terfenil-9 metilnitracén rendszeren. Vizsgálatai alapján szintén arra az eredményre jutott, hogy az oldószer viszkozitásának jelentős hatása van az energiaátadásra.

Az energiaátadási folyamatnak egy másféle leírását adta JABLONSKI /4/, aki az előbbi szerzőkén túlmenően számításba vette a kioltó anyag koncentrációjának az ingadozását, anélkül viszont, hogy bármiféle kölcsönhatási törvényt tételezne fel, amely a kioltóról a gerjesztettre való energiaátadásra vezetne. Jablonski a lumineszkáló centrumnak egy egyszerűsített modelljét veszi fel, amely az eredetileg gerjesztett lumineszkáló molekulákból és az ezeket körülvevő ún. aktív szférából áll, és kioltókat is tartalmazhat. Jablonski feltételezi a következőket:

a) Az időegység alatti kioltás valószínűsége csak a kioltó molekulának a lumineszkáló molekula egy bizonyos aktív szféráján belül való elhelyezkedése esetén különbözik nullától.

b) Az aktív szféra térfogatában egyetlen kioltó részecske által történő kioltás gyakorisága egyenlő a kioltó

tatlan oldatban lévő gerjesztett molekula dezaktivizálódásának gyakoriságával.

c)  $k$  számú kioltó részecske által okozott kioltás gyakorisága  $k$ -szorososa az egyetlen kioltó kioltási gyakoriságának.

d) A lumineszkáló és a kioltó részecskék kölcsönös diffúziója elhanyagolható.

Ilyen feltételek mellett  $k$  számú kioltó részecskével rendelkező centrum esetén a relatív hatásfoknak a kioltó koncentrációtól való függésére a következő formulát kapta:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = e^{-\nu} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu^k}{(1+k)!} = \frac{1 - e^{-\nu}}{\nu}, \quad (2,11)$$

ahol  $\nu = nv$  a kioltó anyag  $n \text{ cm}^{-3}$  koncentrációjánál a  $v \text{ cm}^3$  térfogatú aktiv-szférában lévő kioltó részecskék számának középértéke,  $\eta_0$  a kioltókat nem tartalmazó centrumoktól származó fluoreszcencia hatásfoka,  $\eta$  a megfigyelt hatásfok.

JABLONSKI /4/ elméletét HEVESI /20/, valamint JABLONSKI /5/ és BOJARSKI /63/, /30/ fejlesztették tovább. HEVESI /20/ szerint a Jablonki-féle (2,11) egyenlet nem írhatja le kielégítően a viszkózus, idegen anyagokkal kioltott lumineszkáló oldatok fluoreszcenciája hatásfokának a viskozitástól való függését, ugyanis a tapasztalat alapján a  $V$  hatásgömb térfogat a viszkozitással és a hőmérséklettel változik. Kimutatja, hogy a  $V$  eme változása a diffúzió befolyásának tulajdonítható /31/. Hevesi a (2,11) egyenletet a következő

alakban írja fel:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - e^{-ac}}{ac}, \quad (2,12)$$

itt  $c$  a kioldóanyag moláris koncentrációja,  $a = n \cdot V$ , a  $V$  a hatásgömb térfogata, amelyből  $V = \frac{4\pi R^3}{3}$  alapján a hatásgömb sugarát ki lehet számítani. A (2,12) kioldási formulában

$$a = m \sqrt{\frac{T}{\eta_v}} \tau + A \quad (2,13)$$

alakú, ahol  $A$  egy a viszkozitástól és a hőmérséklettől független állandó,  $m$  a kölcsönhatásban lévő részecskékre jellemző mennyiségeket tartalmazó állandó,  $T$  az oldat abszolút hőmérséklete,  $\eta_v$  az oldat viszkozitása,  $\tau$  pedig a kioldott oldat fluoreszcenciájának csillapodási ideje. Kísérleti eredményei a (2,12) formula helyességét igazolják.

JABLONSKI /4/ elméletét BOJARSKI /6/ fejleszti tovább többréteges lumineszkáló centrum-modell alapján. E modell szerint a centrum az eredetileg gerjesztett lumineszkáló molekulákból áll, amelyet egyenlő térfogatu, koncentrikus, kioldókat tartalmazó gömbhéjak vesznek körül. A többréteges modell bevezetése lehetővé tette az aktív szférán kívüli kioldók koncentráció-ingadozásának a tekintetbevételét. BOJARSKI /30/-ban az elméletet olyan szilárd oldatokra adja meg, amelyben a szenzibilizálónak és az akceptornek a koncentrációja kicsiny. Feltesszi továbbá, hogy az oldószermolekulái nem vesznek részt az energiaátadásban. A /6/-ban leírt héj-modell felhasználásával nyert kioldási formula a következő:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \sum_{k_1 \dots k_z} \frac{\exp \left[ \sum_{l=1}^z (k_l \ln \nu - \ln k_l!) - \nu z \right]}{1 + 10 \langle \kappa^2 \rangle \sum_{l=1}^z \frac{k_l}{l^2}}, \quad (2,14)$$

amelyben  $\langle \kappa^2 \rangle$  a molekulák kölcsönös orientációjától függő konstans,  $z$  a tekintetbe vett rétegek száma,  $k_l$  az egyes rétegekben lévő kioltók száma,  $\nu$ -t pedig a  $\nu = V \cdot n$  egyenlet határozza meg, ahol

$$V = \frac{4}{3} \pi \left[ r^{(1)} \right]^3, \quad (2,15)$$

és  $n$  a kioltók száma  $1 \text{ cm}^3$ -ben. Az  $r^{(1)}$  a Förster-féle  $R_0$  kritikus sugárral van összefüggésben; a számítások szerint

$$R_0 = 1,204 \cdot r^{(1)}. \quad (2,16)$$

A kísérletileg nyert  $\eta / \eta_0$ -kból (2,14) alapján számított  $\nu$ , majd (2,15) és (2,16) alapján meghatározott  $R_0$ -ak és a spektrumokból meghatározott  $R_0$ -ak az általuk vizsgált rendszereknél jó közelítésben megegyeznek.

BOJARSKI /63/-ben eltekintett attól a korábbi egyszerűsítő feltevésétől, hogy a gerjesztési energia átadásának a valószínűsége ugyanakkora az azonos rétegben lévő összes akceptor molekulára vonatkozóan, függetlenül az akceptor és a gerjesztett donor közötti távolságtól vagy a kölcsönhatásban lévő molekulák viszonylagos orientációjától. A helyesebb megközelítésből adódó eredmény hasonló (2,14)-hez:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \sum_{k_1 \dots k_z} \frac{\exp \left[ \sum_{l=1}^z (k_l \ln k_l!) - \nu z \right]}{1 + 10 \langle \kappa^2 \rangle \sum_{l=1}^z \frac{k_l}{l^2}}. \quad (2,17)$$

A mérések, melyeket trypaflavin-rodamin B rendszer glicerines-alkoholos oldatain végeztek el, az elmélet helyességét igazolják. (63)-ben a szerző megjegyzi, hogy bár a (2,17) egyenletet szilárd rendszerek esetére vezették le, és az általuk vizsgált rendszerek egy része nem teljesíti a feltételeket, mégsem szükséges a korrekció, hiszen a molekuláknak a Brown-féle diffúziós mozgás útján való

$$\left(\frac{\overline{r^2}}{D}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{k T \tau}{\pi \eta_v \sigma} \quad (2,18)$$

átlagos elmozdulása nem jelentős. Itt  $\eta_v$  az oldat viszkozitása,  $k$  a Boltzmann-féle állandó,  $T$  ( $^{\circ}K$ ) az oldat hőmérséklete,  $\sigma$  a molekula effektív sugara. Az  $(\overline{r^2})^{1/2} \ll R_0$  miatt lehet a molekulákat mozdulatlanoknak tekinteni. Ennek jogosságára, ill. arra a kérdésre, hogy az egyenlőtlenség mely esetekben fogadható el, a későbbiekben visszatérünk.

3.5. Az oldatok viszkozitásának hatása a kioltott oldatok fluoreszcenciájának polarizációs fokára

A dinamikus idegen kioltás jelentős hatással van az oldatok fluoreszcenciájának polarizációs fokára is. Idegen anyaggal kioltott viszkózus festékeloldatok fluoreszcenciájának polarizációs fokát vizsgáltuk abból a szempontból, hogy az oldat viszkozitása milyen mértékben befolyásolja a polarizációs fokot, illetve, mivel a polarizációs fokról a gerjesztési energia vándorlására lehet következtetni, az energiaátadás mértékét.

A polarizáció-fokot a következőképpen definiálják:

$$p = \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2} , \quad (3.1)$$

amelyben  $I_1$  és  $I_2$  az oldat valamely térfogateleméből kibocsátott és a lineárisan poláros gerjesztő fényvel párhuzamos irányban észlelt fluoreszcenciafénynek a gerjesztő fény elektromos vektorával párhuzamos, ill. arra merőleges komponense intenzitását jelenti.

WEIGERT /32/ tapasztalta először, hogy ha viszkózus festékeloldatokat poláros fényvel sugároznak be, a kibocsátott fluoreszcencia szintén poláros és a  $p$  polarizációs fok az oldat viszkozitásával nő. További kísérleti vizsgálatok során kiderült, hogy  $p$  a gerjesztett állapot átlagos élettartamától és a hőmérséklettől is függ /33/, /34/.



a) Az un. rotációs depolarizációt az okozza, hogy az abszorpció és emisszió aktusai közötti időszakban a fluoreszcenciára képes részecskék forgó mozgást végezhetnek, és e forgó mozgás során a gerjesztett részecskék anizotrop sűrűsége rendezetlenebbé válik, ennek folytán  $p$  csökken, rotációs depolarizáció jön létre.

VAVILOV és LJOVSIN /34/ szerint a polarizációs fok a viszkozitás csökkenésével és a hőmérséklet növekedésével, azaz a  $T/\eta_v$ -vel csökken. Ezt a fluoreszcenciára képes részecskék gerjesztett állapotbeli termikus rotációjának tulajdonították. Perrin és Ljovsin további vizsgálataik során a molekulák Browne-féle forgó mozgásának Einstein-féle elméletét, ill. annak továbbfejlesztett formáját alkalmazták számításaikhoz. Lineárisan poláros fényvel történő gerjesztés esetén, exponenciális törvény szerint történő fluoreszcencia csillapodást, valamint gömbalakú fluoreszkáló részecskéket feltételezve, nyerték a jól ismert Perrin-Ljovsin formulát:

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left( 1 + \frac{RT\tau}{V\eta_v} \right), \quad (3,2)$$

amelyben  $p_0$  az un. határpolarizációt,  $V$  a fluoreszkáló részecskék szolvátburokkal együttes mólófogátát,  $\tau$  a csillapodási időt,  $R$  pedig az egyetemes gázállandót jelenti.

A (3,2) egyenlet alapján  $\frac{1}{p} = f\left(\frac{1}{\eta_v}\right)$  függés lineáris, ha a többi mennyiség konstans; abban az esetben, ha a többi mennyiség ( $T, \tau, V$ ) is változik, akkor a linearitás az

$\frac{1}{p} = f\left(\frac{RT\tau}{V}\right)$  függvényre érvényes. A kísérleti eredmények azonban nem minden esetben adnak a (3,2) alapján egyenest, különösen a kicsiny viszkozitások tartományában van jelentősebb eltérés. Többen ezt a csillapodás törvényének az exponenciálistól való eltérésében, ill. abban látták, hogy a lumineszkáló részecskék nem gömbalakúak. Ez a feltevés nem mindig indokolt /35/. JABLONSKI /36/ a torziós vibrációk figyelembevételével az emissziós anizotrópiával ( $r$ ) kifejezett következő formulát nyerte:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0'' - \frac{a}{\eta_v}} \left( 1 + \frac{RT\tau}{V\eta_v} \right). \quad (3,3)$$

Ez a missziós anizotrópia és a polarizációs fok kapcsolatát kifejező

$$r = \frac{2p}{3-p} \quad (3,4)$$

összefüggés figyelembevételével

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left[ \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \left( 1 + \frac{2a}{\eta_v} \right) \right] \left( 1 + \frac{RT\tau}{V\eta_v} \right) \quad (3,5)$$

alakú lesz; itt az  $r_0''$  és  $a \cong 0$  olyan állandók, amelyeket a kísérletileg nyert  $\frac{1}{p} = f\left(\frac{1}{\eta_v}\right)$  görbéhez kell illeszteni. Ezen elmélet alapján a torziós vibrációk is okozhatnak eltérést a lineáristól.

GÁTI és SZALAY /37/ kimutatták, hogy az egyenestől való eltérés oka a fluoreszcencia glicerines-vizes oldatánál az, hogy a szekunderfluoreszcencia depolarizáló hatását korábban nem vették figyelembe. Ennek figyelembevétele ese-

tén azonban néhány anyagnál (pl. tripaflavinnál) mégis eltérés volt a lineáristól.

Már korábban felvetődött az a gondolat, hogy elvileg sem lehet teljesen a makroszkópikus viszkozitás a mérvadó a részecskék rotációjára, hanem a mikroszkópikus vagy lokális viszkozitásnak kell ebben jelentős szerepet játszania. Ez különösen érthető pl. zselatin festékfoszforok esetén, hiszen az ilyen típusu rendszereknél az oldott részecske rendszerint a kis viszkozitású oldószer-komponensből képződött szolvátburekkel együtt épül be a nagy viszkozitású oldószer-komponensbe, pontosabban a zselatinnál az ún. micella rácsba, és ilyen módon forgási szabadságát eléggé megtartja. Bár közöséges oldatok esetén ezt a kérdést még kevesen vetették fel, felvetése nem lenne alaptalan hiszen különösen a kicsiny fluoreszkáló részecskéknél, amelyeknél a szolvátburok felülete is igen kicsiny, kissé más lehet a forgás közben fellépő belső surlódás mechanizmusa, mint a nagy felületek haladó mechanizmusánál fellépő surlódásé (l. HEMMING /38/, SZALAY /39/ és VIZE /40/). JABLONSKI /41/ és LISICKI /42/ tapasztalatai szerint az elektronátmeneti frekvenciához közeli frekvenciával történő gerjesztésnél rezgési energiává alakuló energiakülönbség a fluoreszcenciára képes részecske környezetében lokális felmelegedésként jelentkezhethet és rotációs depolarizációt válthat ki. Ez összhangban van KETSZEMÉTY és munkatársai /43/, valamint HEVESI és KOZMA /44/ tapasztalataival, amelyek szerint létezik oldatokban a gerjesztett molekuláknál a környezetükhöz képest magasabb  $T^*$  ún. lokális hőmérséklet.

ES KETSKEMÉTY és munkatársai /45/ szerint a viszkozitással nő. Ezek alapján elképzelhető, hogy a rotációs depolarizáció értelmezésénél a lokális viszkozitásnak, ill. a hőmérsékletnek is lehet szerepe. Mint ismeretes, a kioltással jelentősen változhatik az oldat fluoreszcencia-hatásfoka és a fluoreszcencia polarizációs foka. Ha a kioltás exponenciális törvény szerint történik, akkor a relatív hatásfok és a gerjesztett állapot átlagos élettartama között arányosság áll fenn (/13/ 147. oldal):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad , \quad (3,6)$$

és így a (3,2) egyenlet a következő lesz:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{3} = \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \left( 1 + \frac{kT}{\eta_v V} \frac{\eta}{\eta_0} \tau_0 \right) \quad , \quad (3,7)$$

ahol  $\eta_0$ , ill.  $\tau_0$  a kioltatlan oldat hatásfoka, ill. csillapodási ideje.

A (3,7) egyenlettel megadott összefüggés alapján az  $\frac{1}{P}$  és az  $\eta/\eta_0$  között linearitás áll fenn a nem abszorbeáló kioltóanyagok esetén, ha eltekintünk a kezdeti kioltás depolarizáló hatásától, ill. ha dinamikus jellegű a kioltás (pl. /46/, /47/).

HEVESI /20/ részletesen megvizsgálja a Ferrin-Ljovsain-formula érvényességét néhány kioltott viszkózus oldat esetén, és megállapítja, hogy megengedett a gyakorlatban, ha a csillapodás exponenciális törvényével számolunk, ugyanis a (3,2) egyenletben szereplő mennyiségek meghatározásának a kísérleti hibája lényegesen felülmúlja az exponenciális

kialvás esetleg nem indokolt feltételezésével elkövetett hibát. Ezt a megállapítást KJ-dal kioltott fluoreszcsein viszkózus oldatával végzett kísérletekkel is igazolják, ugyanis a kezdeti kialvástól eltekintettek és így is jó közelítéssel teljesült az  $\frac{1}{P}$  és  $\frac{\eta}{\eta_0}$  közti linearitás. Hevesi azonban hangsúlyozza, hogy ez csak akkor állhat fenn, ha a formulában szereplő  $\frac{T}{\eta_V}$  nem változik. Kimutatja továbbá, hogy idegen anyagokkal kioltott viszkózus oldatoknál látszólag érvényét veszti a Perrin-Ljovsin-féle formula olyan értelemben, hogy ezeknél az oldatoknál az  $\frac{1}{P} = f\left(\frac{T}{\eta_V}\right)$  függvény nem lineáris. Kísérleti eredmények alapján megállapítja, hogy ha a kezdeti kioltás hatásától eltekintünk, azaz exponenciális csillapodást tételezünk fel a (3,2), ill. (3,7) helyett az

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{A}{V} \frac{T}{\eta_V} \frac{1}{1 + B \frac{T}{\eta_V} c} \quad (3,8)$$

összefüggés érvényes, amelyben A és B molekuláris jellemzőkkel meghatározható értékek, mégpedig

$$A = \tau_0 \cdot k \quad , \quad (3,9)$$

$$B = \frac{2}{3} \sigma N' \tau_0 k \left( \frac{1}{r_l} + \frac{1}{r_k} \right) \quad , \quad (3,10)$$

ahol  $r_l$ , ill.  $r_k$  a gömbnek tekintett lumineszkáló, ill. kioltó molekula sugara, a többi betű jelentését már megadtuk. A (3,8) formula  $c = 0$  esetben, azaz dinamikus kioltó hiányában átmeny (3,2)-be. Ha  $c \neq 0$ , akkor  $\frac{1}{P}$  nem li-

neáris függvénye  $\frac{T}{\eta v}$ -nek, hanem alulról konkáv görbét ad,  
amely a kísérleti tapasztalatokkal jól megegyezik.

#### 4.5. Kísérleti módszerek

Az oldatok fluoreszcencia-törvényszerűségeinek megismerése a lumineszcencia-jellemzők, az abszorpciós- és a lumineszcencia-spektrum, a fluoreszcencia-hatásfok és a polarizációs fok, valamint a fluoreszcencia csillapodási idő útján történik. Ezen jellemzők meghatározása, ill. különböző fizikai jellemzőktől (így pl. az oldat hőmérsékletétől, koncentrációjától, viszkozitásától, a gerjesztő fény hullámhosszától stb.) való függésének tanulmányozása alapján az oldatok lumineszcenciájának tapasztalati törvényei meghatározhatók.

A következőkben ismertetjük a lumineszcencia-jellemzők meghatározására kialakult számos mérési módszer közül azokat, amelyeket vizsgálataink során alkalmaztunk, megadjuk továbbá a mérési eredmények kiértékelésére használt összefüggéseket.

A lumineszcencia-jellemzők közül az abszorpciós spektrumon kívül mérésekkel közvetlenül csak az ún. külső fluoreszcencia-tulajdonságok határozhatók meg. A közvetlenül mérhető külső és a valódi vagy belső fluoreszcencia-jellemzők közötti összefüggéseket BUDÓ /1/-ben adja meg. Ezt a munkát vettük alapul saját vizsgálatainknál.

##### 1. Az abszorpciós spektrum meghatározása

Az oldatok fényelnyelő képességét a hullámhossztól, ill. a frekvenciától függő  $k(\lambda)$ , ill.  $k(\nu)$  abszorpciós

koeficiensei jellemezhetjük. Ha egy az oldat belsejében haladó fénysugár, amelynek vákuumbeli hullámhossza  $\lambda$ , az igen kicsiny  $\Delta l$  szakaszon való áthaladás során intenzitásának  $k(\lambda) \Delta l$  törtrészét veszíti el az abszorpció következtében, akkor

$$J = J_0 e^{-k(\lambda)\Delta l}, \quad (4,1)$$

ahol  $I_0$  a  $\Delta l$  rétegbe belépő,  $I$  pedig az abszorpció után a  $\Delta l$  rétegből kilépő párhuzamos nyaláb intenzitása. A  $k(\lambda)$  helyett sokszor a moláris dekadikus extinkciós koeficienset,  $\varepsilon(\lambda)$ , ill.  $\varepsilon(\nu)$ -t használják. Érvényes a

$$k(\lambda) = 2,3026 \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot c_M \quad (4,2)$$

egyenlet, amelyben  $c_M$  az oldat koncentrációja mol/literben. Az abszorpció szinkóp az  $\varepsilon(\lambda)$ , ill.  $k(\lambda)$  abszorpció együtthatók összessége.

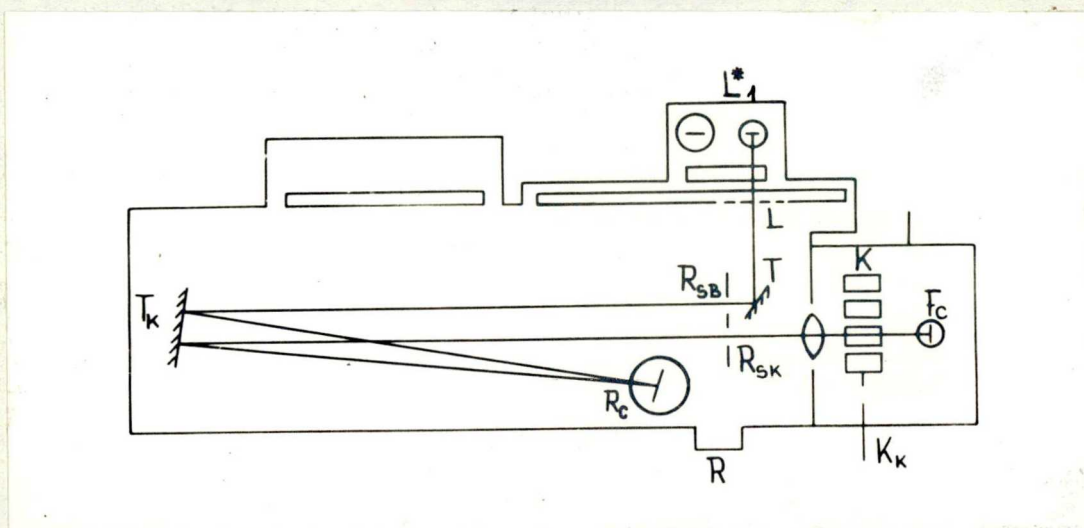
Kétkomponensű keverékoldat esetén - ha a komponensek összekeveredésekor észrevehető kémiai változás nem jön létre - a keverékoldatban lévő mindegyik anyag úgy abszorbeál, mintha a másik anyag nem is lenne jelen (KETSZKÉRTY /2/, DOMBI /7/). Mivel keverékoldatoknál az oldatok egészéhez nem rendelhető egyetlen koncentráció, és így  $\varepsilon(\lambda)$  közvetlenül nem értelmezhető, ezért kétkomponensű keverékoldat abszorpció spektrumán azt a  $k(\lambda)$  függvényt értjük, amelyet a

$$k(\lambda) = k_1(\lambda) + k_2(\lambda) \quad (4,3)$$

egyenlet ad meg, ahol  $k_1(\lambda)$  az egyik,  $k_2(\lambda)$  a másik komponens abszorpció koeficiense.



As abszorpciós szinképeket spektrofotométerekkel határozzák meg. A spektrofotométerekkel közvetlenül általában az  $I/I_0$  intenzitásviszonyok határozhatók meg. Az abszorpciómérés módjával, valamint a mérésre használt spektrofotométerekkel általában nem foglalkozunk; erre számos irodalmi adat található (pl. /3/, /48/, /49/ stb.). Mi az abszorpcióméréshez egy Optica (Milano) CP 4 típusu spektrofotométert használtunk. A fotométer vázlatos rajstát a 4.1. ábra mutatja be.



4.1. ábra

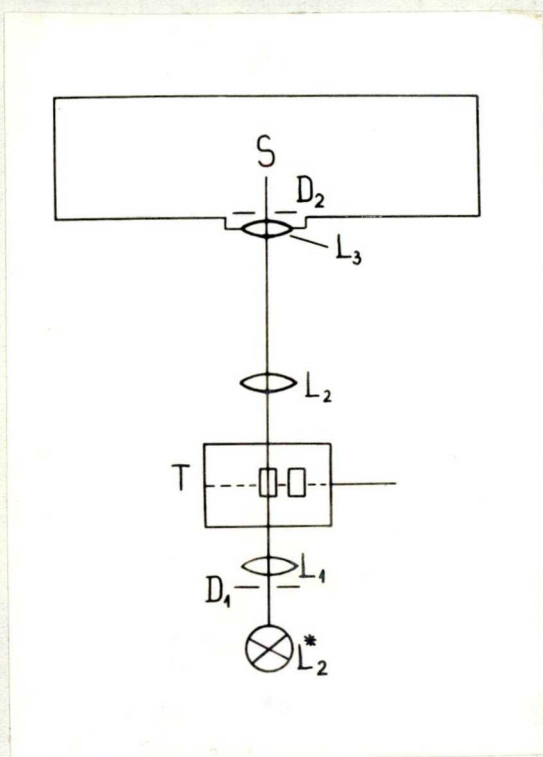
As  $L^*$  fényforrásból jövő fény  $L$  kondenzor lencsén halad keresztül, majd ezt a fényt a  $T$  tükör vetíti az  $R_{SB}$  belépő résbe, ahonnan  $T_K$  autokollimációs tükör tereli az  $R_{SK}$  kilépő résen és a  $K$  küvetták egyikén keresztül az  $F_C$  fotoelektronsokszorozóra, amelyet elektronos mérőerősítőhöz kapcsolunk. A hullámhosszt  $R_C$  reflexiós síkrács elforgatásával állíthatjuk be. A spektrofotométeren közvetlenül a  $I_0/I$  olvasható le, ezért a (4.1) egyenlet alapján a

$k(\lambda)$  a következőképpen adható meg:

$$k(\lambda) = 2,3026 \frac{1}{d} \lg \frac{J_0}{J} , \quad (4,4)$$

ahol  $d$  a rétegvastagságot jelenti cm-ben.

Ha a méréseket nem szobahőmérsékleten végezzük, akkor a 4.1. ábrán bemutatott elrendezést úgy kell módosítani (4.2. ábra), hogy a  $K$  követő  $T$  temperáló edénnyel vesszük



körül, ezt  $L_2^*$  fényforrás világítja meg a  $D_1$  diafragmán és  $L_1$  lencsén át. Az oldalon áthaladt fénysugarakat az  $L_2$  lencse vetíti a spektrofotométer belépő részére, a fény utja ezután azonos a 4.1. ábrán bemutatottal. A vizsgált rendszerek abszorpció spektrumát három hőmérsékleten ( $273, 293, 323^\circ K$ ) határoztuk meg.

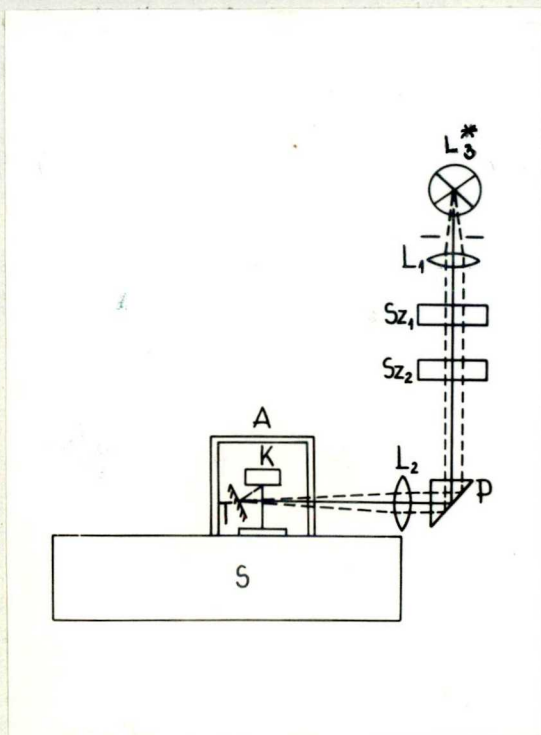
4.2. ábra

## 2. Az emissziós spektrum meghatározása.

A fluoreszcencia-spektrum a gerjesztett oldat valamely igen kicsiny, de a látható fény hullámhosszának köbénél jóval nagyobb  $\Delta V$  térfogatú mennyiségéből kisugárzott

fluoreszcencia teljesítmény normált, a  $\Delta V$  alakjától és nagyságától független  $f_0(\lambda)$ , ill.  $f_0(\gamma)$  spektrális eloszlási függvénye. Használják továbbá a fluoreszcencia kvantumáram normált  $f_q(\lambda)$ , ill.  $f_q(\gamma)$  spektrális eloszlását is. A definícióból látható, hogy az oldat fluoreszcencia spektruma spektrofotometriai szempontból közvetlenül nem mérhető mennyiség. Közvetlen méréssel csak az ún. külső fluoreszcencia-spektrum határozható meg, ebből számítás után nyerhető a valódi fluoreszcencia-spektrum. A külső fluoreszcencia-spektrum felvételére szintén az Optica (Milano) CF 4 típusú rácspetrofotométert alkalmaztuk. Gerjesztő fényforrásként HBO 500-as nagynyomású higanylámpát ( $Hg^*$ ) használtunk, amelyet egyenáramu telepről tápláltunk. A Hg lámpa fényéből a lámpaházba beépített mozgatható  $L_1$  gyűjtőlencse képezett párhuzamos sugarakból álló nyalábot. Ezeket a sugarakat először az  $Sz_1$  visszűrőn, majd pedig egy SIF 436 nm-es interferenciás szűrőn ( $Sz_2$ ) bocsátottuk át, amely a fénysugarakat közelítőleg monokromatikussá tette. A fénynyalábnak a K-ra való juttatása céljából egy P prizmát alkalmaztuk. A prizmából kijövő fényel az  $L_2$  lencse és a T első felületű siktükör segítségével a K kivetta első lapjának 0,7 cm x 10 cm nagyságu felületét sugároztuk be, és ennek 0,2 cm x 10 cm felületét képeztük rá az S spektrofotométer belépő részére. A külső zavaró fények hatásának kizárása céljából az egész fényutat fénymentesen lezártuk. A K kivettát temperálható köpennyel (A) vettük körül és ez lehetővé tette az emissziós spektrum állandó hőmér-

sékleten való meghatározását. A berendezés vázlatát a 4.3. ábra mutatja be.



4.3. ábra

A valódi fluoreszcencia-spektrum meghatározásánál figyelembe kell venni, hogy az egyes térfogatelemekből kibocsátott fluoreszcenciafény az oldatból való kilépés előtt – a hullámhossztól általában elegendő erősen függő mértékben – az oldatban elnyelődik és hogy e reabszorpció következtében az oldatban általában nem elhanyagol-

ható intenzitású szekunder fluoreszcencia lép fel. Vizsgálatainknál a szekunder fluoreszcencia spektrális hatása a  $k(\lambda)_{\max} \cdot l < 0,5$  feltétel betartása miatt az /50/ szerint 1 százaléknál nem nagyobb, tehát a mérési hiba határán belül van, így ennek számítás útján való figyelembevételétől eltekinthettünk. Ezért a külső lumineszcencia-spektrumból a valódit már a reabszorpciót tekintetbe vevő

$$f_q(\lambda') = c Q(\lambda) J_f(\lambda) \frac{a + \beta}{1 - e^{-(a+\beta)}} \quad (4.5)$$

egyenlet adja, ahol a c konstans az optikai elrendezéstől és a spektrofotométer adataitól függ,  $\lambda'$ -től ne.  $J_f(\lambda')$  a

készülék fotoelektronsokszorozója által mért fluoreszcencia-intenzitás,  $Q(\lambda')$  pedig a spektrofotométer érzékenységi függvényét jelenti az  $\alpha = k(\lambda) \cdot l$  és  $\beta = k(\lambda') \cdot l$ , amelynél  $\lambda$  a gerjesztő hullámhossztartományt,  $\lambda'$  a fluoreszcencia-spektrum tartományát futja be.

KETSKEMÉTY /2/ a keverékoldatok fluoreszcenciájára vonatkozóan megjegyzi, hogy a keverékoldatok reabszorpcióra korrigált fluoreszcencia-spektruma nem túlságosan nagy rétegvastagságoknál jó közelítésben az egyes oldott anyagokhoz tartozó  $f_1(\lambda)$  és  $f_2(\lambda)$  valódi fluoreszcencia-spektrumok lineáris kombinációjaként állítható elő. A keverékoldatok emissziós spektrumára vonatkozó megállapításokat BUDO, KETSKEMÉTY /50/, KETSKEMÉTY /2/ és DOMBI /7/ munkái tartalmazzák.

### 3. A fluoreszcencia polarizációs foka

A lumineszcencia polarizációs fokát a (3,1) egyenlettel adott definíció alapján határoztuk meg. A polarizációs fok mérésénél is igen lényeges kérdés a valódi polarizációs fok ismerete. BUDO és KETSKEMÉTY /51/ a valódi polarizációs fokra a következő formulát adják

$$P = \frac{p'}{1 - \kappa(1 - 0,6 p')} \quad , \quad (4,6)$$

ahol  $\kappa = S/p$  a szekunder és a primer fluoreszcenciafény intenzitásának aránya és  $p'$  a közvetlenül mért polarizációs

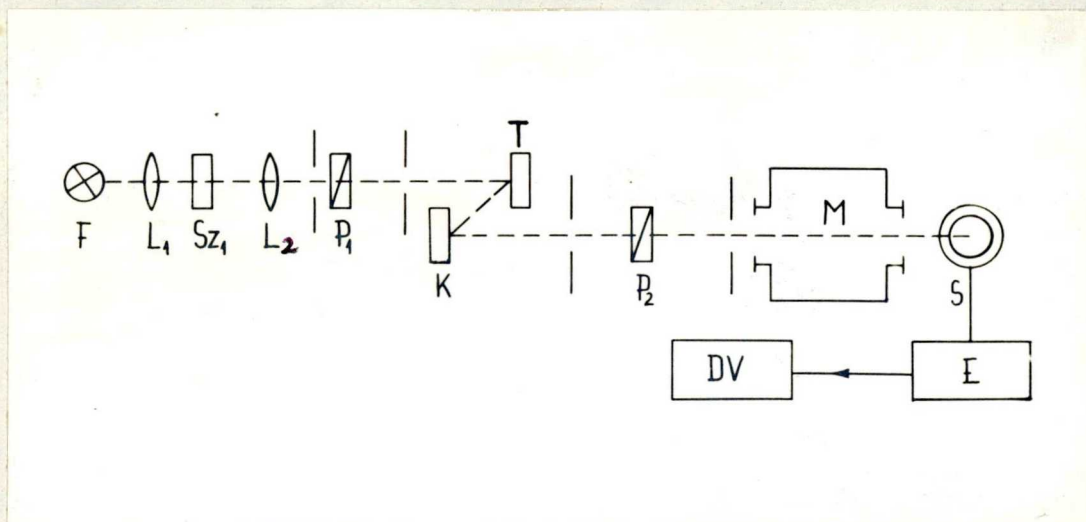
fok.  $\kappa$  meglehetősen bonyolult függvény, amely az oldat anyagi minőségétől, a követta geometriai viszonyaitól, továbbá az abszorpció és emisszió szintjétől függ (1. BUIÓ /1/).

GÁTI és SZALAY /37/ egyszerűsítő formulát adnak meg, és ezáltal lehetővé válik a valódi polarizációs foknak a meghatározása a  $\kappa$  függvény mérése, ill. meghatározása nélkül. Ha  $l_1$ ,  $l_2$  és  $l_3$  rétegvastagságok esetén a közvetlenül mért polarizációs fokok  $p_1'$ ,  $p_2'$ ,  $p_3'$  és  $2,3026 \cdot \epsilon(\lambda) l c_{\text{max}} < 1$ , akkor a valódi polarizációs fok

$$P = \frac{p_1' l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + p_2' l_1 l_3 \log \frac{l_1}{l_3} + p_3' l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}}{l_2 l_3 \log \frac{l_3}{l_2} + l_1 l_3 \log \frac{l_1}{l_3} + l_1 l_2 \log \frac{l_2}{l_1}} \quad (4,7)$$

A keverékoldat emissziójának csak a donortól származó fluoreszcencia-polarizációját mértük.

A polarizációs fok mérésére használt VIZE /52/ által épített berendezés vázlatos rajzát a 4.4. ábra mutatja.



4.4. ábra

Az F HBO 500-as higanygőz lámpa fényéből  $S_1$  interferenciás szűrővel szűrjük ki a 436 nm-es higanyvonalat, majd a  $P_1$  polarizációs szűrőn átjutó lineárisan poláros gerjesztő fényt a T első felületű tükörről visszaverve, a K követésében lévő oldatra juttatjuk. Az oldatban a gerjesztéskor keletkező parciálisan poláros fluoreszcenciafény a közbeiktatott  $P_2$  polaroid szűrőn keresztül jut az M (SPM 2 típusu) monokromátorba. A diafragnák mérete és elhelyezése olyan volt, hogy a gerjesztés és a megfigyelés közelítőleg párhuzamos volt. Az M monokromátorból kilépő 10 nm sávszélességű lumineszcenciafény által az S fotoelektronsekszorosóban keltett fotoáramot az E egyenáramu erősítővel felerősítve DV digitális voltmérővel mértük.

Ha a  $P_1$  és  $P_2$  egymással párhuzamos, ill. egymásra merőleges állása esetén a mért fotoáramokat  $I_{||}$  és  $I_{\perp}$ -sel, a megfelelő sötétáramokat és az oldatról szóródó, ill. a K követés lapjairól reflektálódó gerjesztő fény megfelelő hullámhosszusú komponense által keltett fotoáramok összegeit  $I_{||S}$  , ill.  $I_{\perp S}$ -sel jelöljük, akkor a  $p'$  polarizációs fokot - a definíció értelmében - a

$$p' = \frac{(I_{||} - I_{||S}) - (I_{\perp} - I_{\perp S})}{(I_{||} - I_{||S}) + (I_{\perp} - I_{\perp S})} \quad (4,8)$$

összefüggéssel számíthatjuk ki. Az  $I_{||S}$  és  $I_{\perp S}$  fotoáramokat a K követésbe töltött oldószerezrel az előbbi két polaroid-szűrő beállítása mellett mérjük.

A vizsgált oldatokat a követést körülvevő kettősfalú edényben ultratermosztáttal temperált vizet áramoltatva tartottuk állandó hőmérsékleten.

#### 4. A fluoreszcencia relatív hatásfokának meghatározása

A kioltott oldatok lumineszcencia hatásfokának jellemzésére az  $\eta_{rel}$  relatív hatásfok használatos. A kioltott és kioltatlan oldat  $\eta$  és  $\eta_0$  abszolút hatásfokának hányadosa adja a relatív hatásfokot:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4,9)$$

Méréseink során az  $\eta/\eta_0$ -al teljesen megegyező meneti  $I/I_0$  relatív intenzitás-viszonyokat határoztunk meg (HEVESI /20/). Méréseinket a lumineszcencia-spektrum felvételénél alkalmazott és a 4,3. ábrán feltüntetett elrendezéssel végeztük, oly módon, hogy a K küvetta helyén felváltva a kioltatlan és a kioltott oldattal felt küvetttát világítottuk meg az emissziós spektrum felvételénél használt 436 nm-es hullámhosszúságú gerjesztő fényvel. A küvetta vastagsága is azonos volt a fluoreszcencia-spektrum felvételénél használttal. A lumineszcenciát a tryptaflavin fluoreszcencia-szinkrópének maximumánál (505 nm-nél) figyeltük meg.

#### 5. A lumineszcencia csillapodási idő meghatározása

Közepes csillapodási időn általában azt a  $t = 0$  időpillanatban befejezett gerjesztés után eltelt  $\tau$  időtartamot értjük, amelyre

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} J(t) t dt}{\int_0^{\infty} J(t) dt} \quad (4,10)$$



kifejezés érvényes, ahol  $I(t)$  az időben csökkenő lumineszcencia-intenzitás.

A számításainkhoz szükséges csillapodási időket kioltatlan oldatok esetén a STRICKLER és BERG /53/ által leírt módon az

$$\frac{1}{\tau_0} = 2,88 \cdot 10^{-9} \cdot n^2 \cdot \frac{\int f_q(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int \bar{\nu}^3 f_q(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \cdot \left( \frac{\varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}} \right) \quad (4,11)$$

formulával számítottuk ki, amelynél  $n$  az oldat törésmutatóját,  $f_q(\bar{\nu})$  a normált emissziós spektrumot,  $\varepsilon(\bar{\nu})$  az abszorpció spektrumot jelenti hullámszám függvényében.

A kioltott oldatok csillapodási idejét a korábban megadott (3,6) formula alapján számítottuk ki.

### 6. Egyéb mérések

Az oldatok  $\eta_v$  viszkozitását Höppler-féle viszkoziméterrel,  $n$  törésmutatóját pedig Abbé-féle refraktométerrel mértük. Mindkét mérés alkalmával az oldatok állandó hőmérsékleten való tartása Höppler-féle ultratermosztáttal történt.

## 5.9. A vizsgált rendszerek kiválasztása és összetétele

Vizsgálataink céljának megfelelően olyan donor-akceptor festékpárt kellett kiválasztani, amelynél teljesül hogy:

- a) a donor emissziós szinképe és az akceptor abszorpció szinképe jelentős mértékben átfedi egymást;
- b) az akceptor a donor fluoreszcencia-spektrumának hosszabb hullámu tartományában abszorbeál;
- c) a gerjesztő fényvel való besugárzás hatására az oldat nem bomlik el.

E követelményeknek megfelelő festékpárként a trypaflavin-rodamin B rendszert választottuk. E rendszer kiválasztása mellett szült az a tény is, hogy a két komponensre külön-külön is számos irodalmi adat áll rendelkezésre, továbbá a sugárzás nélküli energiaátadás mechanizmusát bizonyos vonatkozásban már több szerző vizsgálta, és így összehasonlításra nyílt lehetőség.

Kísérleti vizsgálataink célja volt annak alaposabb tanulmányozása is, hogy milyen hatása van a viszkozitásnak a kioltásra, ezért viszonylag széles határok között változtatható viszkozitású oldászeret választottunk. Igen alkalmasnak mutatkozott a glicerin-viz elegy, amelynek viszkozitás-változtatását részben a glicerin koncentráció (0, 60, 90 %) változtatásával, részben pedig a hőmérséklet (0, 25,

50°C) változtatásával értük el. Ilyen módon 0,01 P-től 20 P-ig terjedő, négy nagyságrendet átfogó tartományon vizsgálhattuk a kioltásnak a viszkozitástól való függését.

A keverékoldatban a donor (trypaflavin) koncentrációja állandó ( $1,25 \cdot 10^{-4}$  mol/l) volt, a kioltószer (rodamin B) koncentrációját pedig úgy választottuk meg, hogy viszonylag nagy koncentráció-tartományt fogjunk át. A megválasztott donor koncentrációnál kisebb koncentrációt nem lenne célszerű alkalmazni, mert a kioltás növekedésével bekövetkező intenzitás-csökkenés a mérési pontosságot csökkentené. A rodamin B koncentrációit is ebből a szempontból választottuk meg úgy, hogy a relatív hatások ne csökkenjen 0,1 alá. Az akceptor koncentrációk mol/l-ben a következők voltak:  $6,25 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,25 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ . Az oldathoz a festék jobb oldódása valamint az oldatok stabilitásának biztosítása céljából HCl-et tettünk  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l koncentrációban.

A trypaflavint és rodamin B-t az abszorpciós spektrumok állandóságáig ismételt átkristályosítással tisztítottuk. A "pro analysi" jelzésű glicerint először csontszénnel, majd tisztán desztilláltuk vákuum alatt, annyiszor, hogy a végző termék analitikai kvarclámpa alatt ne lumineszkáljon.

## 6.5. Az eredmények ismertetése és diszkussziója

Valamennyi, általunk megmért lumineszcencia-jellemzőnek az ismertetése nagyszámú adat közlését jelentené, hiszen összesen 63 (különböző mértékben kioltott, különböző viszkozitású) oldatnál határoztunk meg ilyen jellemzőket, ezért csupán a disszertáció közvetlen céljának megfelelő fontosabb eredményeket mutatjuk be.

### 1. Az abszorpciós mérések eredményei

Az abszorpciós szinképeket 5 mm-enként vettük fel. A rétegvastagságot mindig úgy választottuk meg, hogy az átteresztőképesség 20 és 70 % között legyen. A Lambert-Beer törvény méréseink szerint a vizsgált oldatok esetében teljesül. Az ekvimoláris keverékek esetén a komponens oldatok  $k_A(\lambda)$  és  $k_B(\lambda)$  abszorpciós együtthatóinak összege a (4,3) egyenletnek megfelelően az egész tartományon belül megadja a keverékoldat  $k(\lambda)$  abszorpciós koefficiensét. Az 1. táblázatban példaként bemutatjuk a (4,3) egyenlet teljesülését 323<sup>o</sup>K hőmérsékleten mért ekvimoláris vizes keverékoldat esetén. A 2., ill. 3. oszlopban feltüntetjük a komponens oldatok  $k_A(\lambda)$ , ill.  $k_B(\lambda)$  abszorpciós koefficiensét, a 4. oszlopban az ekvimoláris keverékoldat mért, az 5. oszlopban pedig a komponensekből származott spektrumát. A táblé-

1. táblázat

1	2	3	4	5
$\lambda$ nm	$k_A(\lambda)$ cm <sup>-1</sup>	$k_L(\lambda)$ cm <sup>-1</sup>	$k(\lambda)$ <sub>mért</sub> cm <sup>-1</sup>	$k(\lambda)$ <sub>szám.</sub> cm <sup>-1</sup>
400	2,76	0,96	3,64	3,71
405	3,23	0,95	4,33	4,18
410	3,85	0,93	5,00	4,78
415	4,79	0,88	5,89	5,68
420	5,96	0,86	7,04	6,82
425	6,89	0,82	8,58	7,71
430	8,22	0,77	9,49	8,99
435	9,70	0,67	10,27	10,38
440	10,67	0,58	11,24	11,24
445	11,45	0,52	11,86	11,97
450	11,93	0,57	11,87	12,50
455	11,44	0,64	11,82	12,08
460	9,83	0,74	10,50	10,56
465	7,53	0,93	8,86	8,47
470	5,50	1,18	6,72	6,68
475	3,53	2,19	5,51	5,72
480	2,12	2,41	4,75	4,53
485	1,27	2,66	4,29	3,93
490	0,74	3,21	4,35	3,95
495	0,51	3,64	4,66	4,15
500	0,33	4,84	5,44	5,17
505	0,22	6,13	6,87	6,35
510	0,15	7,80	8,92	7,96
515	0,06	9,32	9,93	9,38
520	0,05	9,82	10,86	9,88

zatból látható, hogy a  $k(\lambda)$  számított és mért értékei jó közelítésben megegyeznek. A kapott eredmények azt igazolják, hogy a donor és az akceptor molekulák között kémiai jellegű kölcsönhatás nem lép fel.

A 2. táblázatban feltüntetjük az abszorpciós spektrumok  $k(\lambda)_{\max}$  maximumait és a hozzájuk tartozó  $\lambda_{\max}$  maximumhelyeket külön-külön a trypaflavin és a rodamin B abszorpciós tartományában. A táblázatból megállapítható, hogy a trypaflavintól származó maximumhelyek az egyes oldatsorozatokon belül a hőmérséklet növekedésével a hosszabb hullámok felé tolódnak el, míg a  $k(\lambda)_{\max}$  értékek között mutatkozó, nem nagy eltérésekből tendencia nem állapítható meg. Ha a maximumhelyeket és értékeket a kioltó koncentráció függvényében vizsgáljuk, megállapítható, hogy a kioltó koncentráció növekedésével ugyanazon oldatsorozat és hőmérséklet esetén a  $\lambda_{\max}$  a hosszabb hullámok felé tolódik el, és ugyanakkor  $k(\lambda)_{\max}$  növekedése tapasztalható. Ez a jelenség a kioltó koncentráció növekedésével megnövekedő rodamin B abszorpciójának a spektrumot "megemelő" hatása miatt lép fel.

A rodamin B abszorpciós tartományának maximumhelyére egy-egy oldatsorozat esetén sem az oldat hőmérséklete, sem a kioltó koncentráció nincs hatással. A  $k(\lambda)_{\max}$  változását illetően viszont ugyanazt tapasztaltuk, mint a trypaflavin-nál. Ha állandó hőmérsékleten tanulmányozzuk a trypaflavin és rodamin B maximumhelyét és az abszorpciós koefficiens ezen a helyen felvett értékeit az oldatok viszkozitásának növekedésével a maximumhelyek a hosszabb hullámok felé való eltoló-

2. táblázat

Abszorpciós maximumok

Festék	Kioltó konc. mol/l	V i z e s						60 %-os glicerines						90 %-os glicerines					
		273°K		298°K		323°K		273°K		298°K		323°K		273°K		298°K		323°K	
		$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$	$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$	$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$	$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$	$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$	$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$	$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$	$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$	$\lambda_m$	$k(\lambda)_m$
trypanflavin	0	447,2	13,50	449,3	12,20	450,1	12,10	461,3	16,00	458,2	15,90	458,0	13,30	462,3	16,80	462,1	16,60	463,0	11,80
	$6,25 \cdot 10^{-5}$	448,8	13,60	450,0	12,70	451,1	12,45	461,6	17,50	458,7	16,10	458,6	14,60	463,4	14,30	462,3	17,10	462,2	14,40
	$1,25 \cdot 10^{-4}$	451,0	12,70	451,4	13,00	452,0	12,60	461,8	17,80	459,2	16,30	459,0	16,30	464,2	19,80	463,0	17,40	463,0	12,50
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	452,8	14,00	452,6	13,35	453,2	12,70	462,0	18,50	460,6	16,50	459,3	16,40	464,8	17,80	463,6	17,90	463,0	17,00
	$5 \cdot 10^{-4}$	456,6	14,80	455,4	15,50	454,2	12,00	462,3	20,80	461,0	17,40	461,0	16,20	466,4	11,80	464,0	18,90	464,0	23,00
	$1 \cdot 10^{-3}$	458,2	44,00	457,8	18,80	456,8	18,45	462,6	21,50	462,5	19,90	459,0	18,80	467,2	11,70	464,2	20,90	465,0	21,40
	$2 \cdot 10^{-3}$	463,0	50,00	462,4	25,95	460,0	25,25	465,4	24,80	463,6	24,10	462,5	19,50	466,8	25,20	466,0	24,50	465,8	24,40
rodamin B	$6,25 \cdot 10^{-5}$	556,8	14,90	556,5	13,53	555,0	13,40	561,5	19,30	560,0	16,07	560,0	14,76	563,0	15,35	562,0	16,65	561,5	14,90
	$1,25 \cdot 10^{-4}$	556,8	28,00	555,5	24,70	556,0	20,90	561,0	33,05	560,5	31,40	560,5	34,00	562,3	37,20	562,5	32,90	561,5	24,70
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	556,8	53,90	555,0	48,80	555,0	40,30	561,0	61,20	560,0	66,50	561,0	61,40	562,5	73,00	562,5	65,10	562,0	60,10
	$5 \cdot 10^{-4}$	556,8	110,10	556,0	90,30	556,0	100,00	561,0	140,40	560,0	121,50	560,0	96,20	563,0	131,00	562,0	132,00	562,0	110,0
	$1 \cdot 10^{-3}$	556,8	225,50	557,0	166,00	555,0	142,70	562,0	273,00	560,0	250,00	558,0	211,00	563,0	232,00	562,0	257,00	561,0	227,00
	$2 \cdot 10^{-3}$	556,8	441,50	556,0	321,00	559,0	312,00	561,0	488,00	561,0	509,00	558,0	423,00	562,0	553,00	562,0	496,70	560,0	552,60
Rodamin B		554,5	20,60	555,0	26,00	555,0	23,30	560,8	34,10	560,0	31,80	561,0	33,60	562,0	26,30	562,0	32,10	562,0	27,35

dását tapasztaljuk,  $k(\lambda)_{\max}$  értékek pedig növekednek. A maximumhelyeknek a viszkozitással bekövetkező eltolódása összhangban van a már korábban kimutatott ilyen jellegű hatással (/37/, /50/).

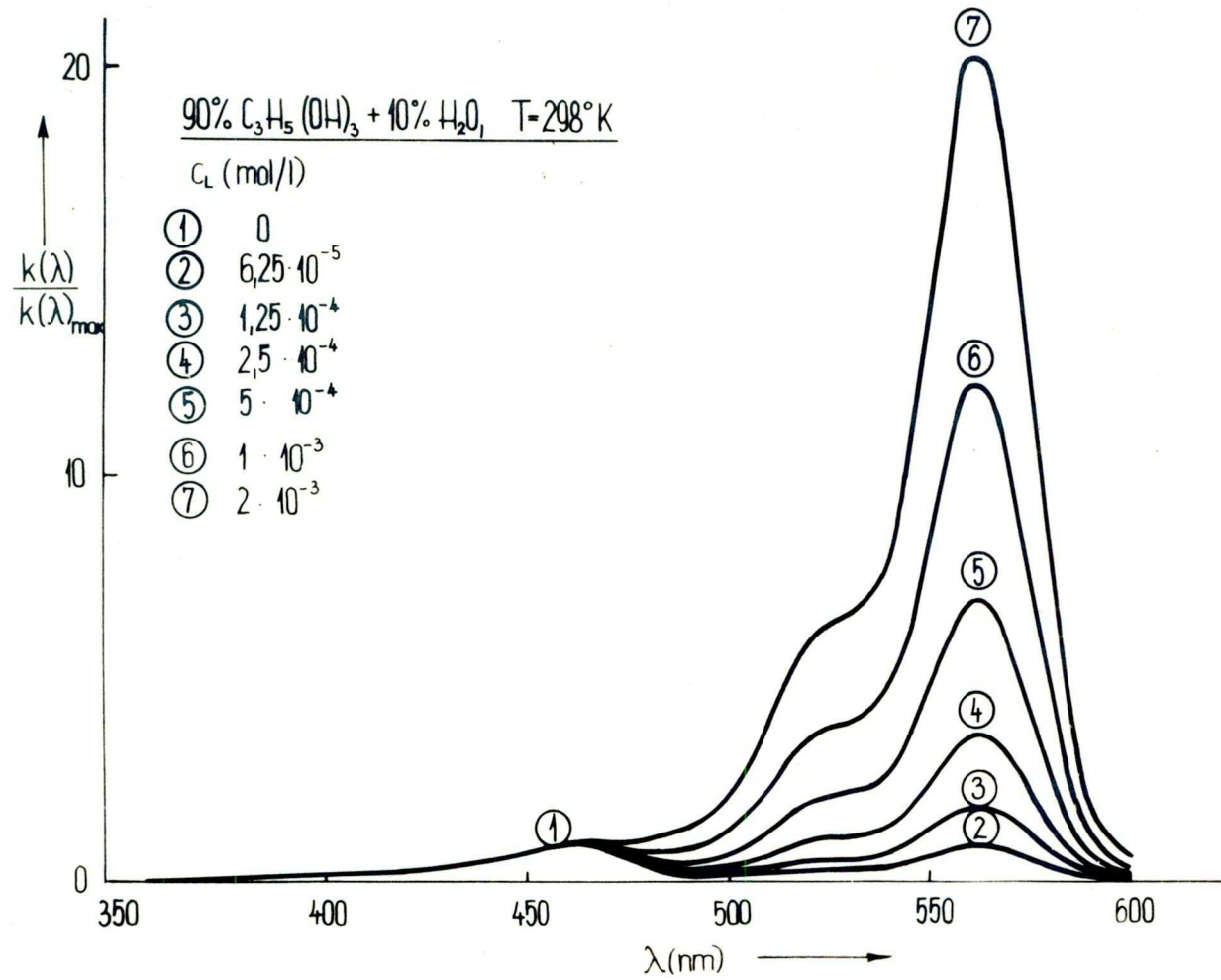
A 6.1 és 6.2 ábrán bemutatjuk a legviszkózusabb és a vizes oldatsorozathál az abszorpciós spektrum változását a kioltó koncentrációtól való függésében 298<sup>o</sup>K-on. A 6.2. ábrán a vizes oldat esetén kifejezett "dimer-pup" figyelhető meg 525 nm-nél, amely a glicerines oldatoknál nem tapasztalható; ez is összhangban van azzal az általános tapasztalattal, hogy viszkózus oldatokban a dimenzáció gyakorlatilag teljesen visszaszorulhat. A 6.1. és 6.2. ábrákon a görbéket úgy rajzoltuk fel, hogy a trypaflavin abszorpciós maximumát egységnyinek választottuk.

## 2. Az emisszió-mérések eredményei

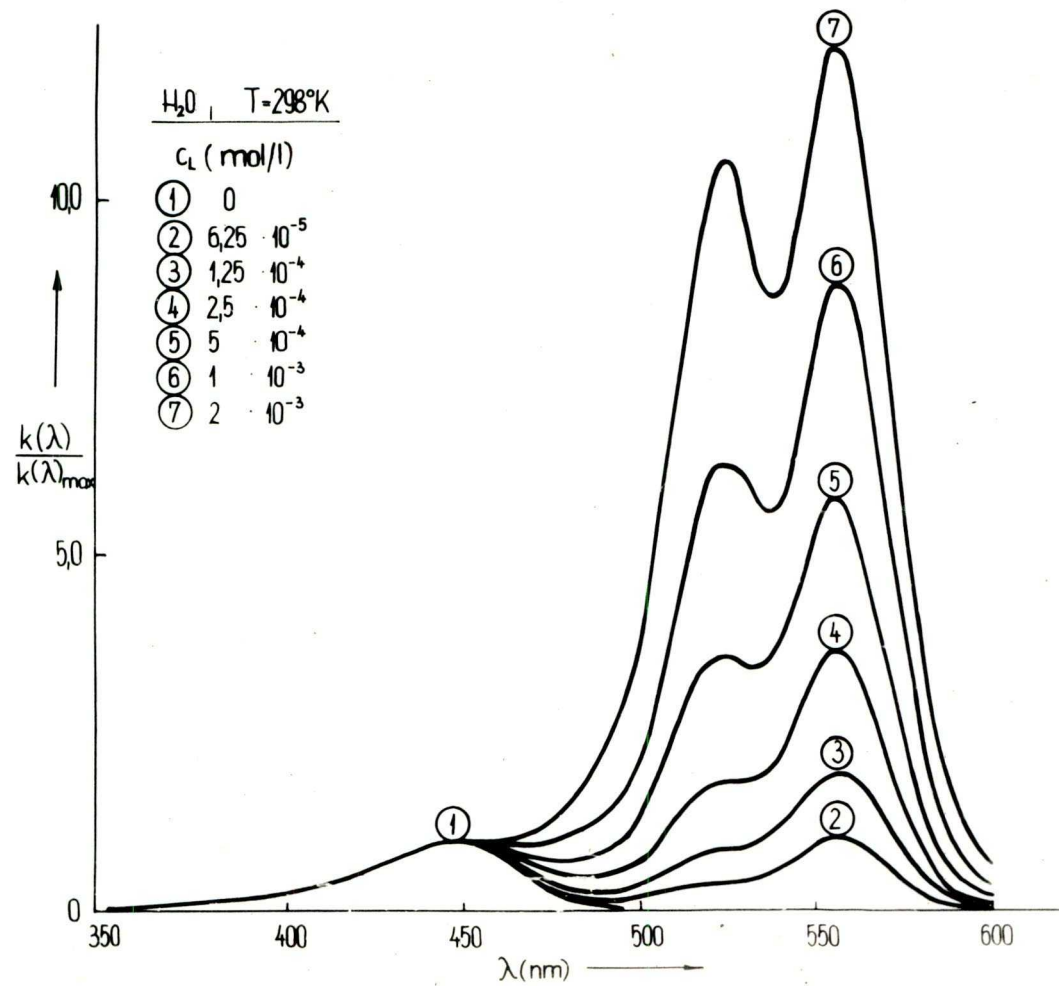
A fluoreszcencia-szinképek felvételekor egy mérési sorozathál ellenőriztük az oldatokat abból a szempontból, hogy történik-e változás (bomlás) az oldatban a fény hatására. Az emissziómérés előtt és utána felvett abszorpciós spektrumok azonosága alapján megállapítottuk, hogy az oldatban ilyen változás nem következett be.

A 6.3. és 6.4. ábrán bemutatjuk a vizes és a 90 %-os glicerines oldatok emissziós spektrumait 298<sup>o</sup>K-nál. A lumineszcencia-spektrumot úgy ábrázoltuk, hogy a trypaflavin

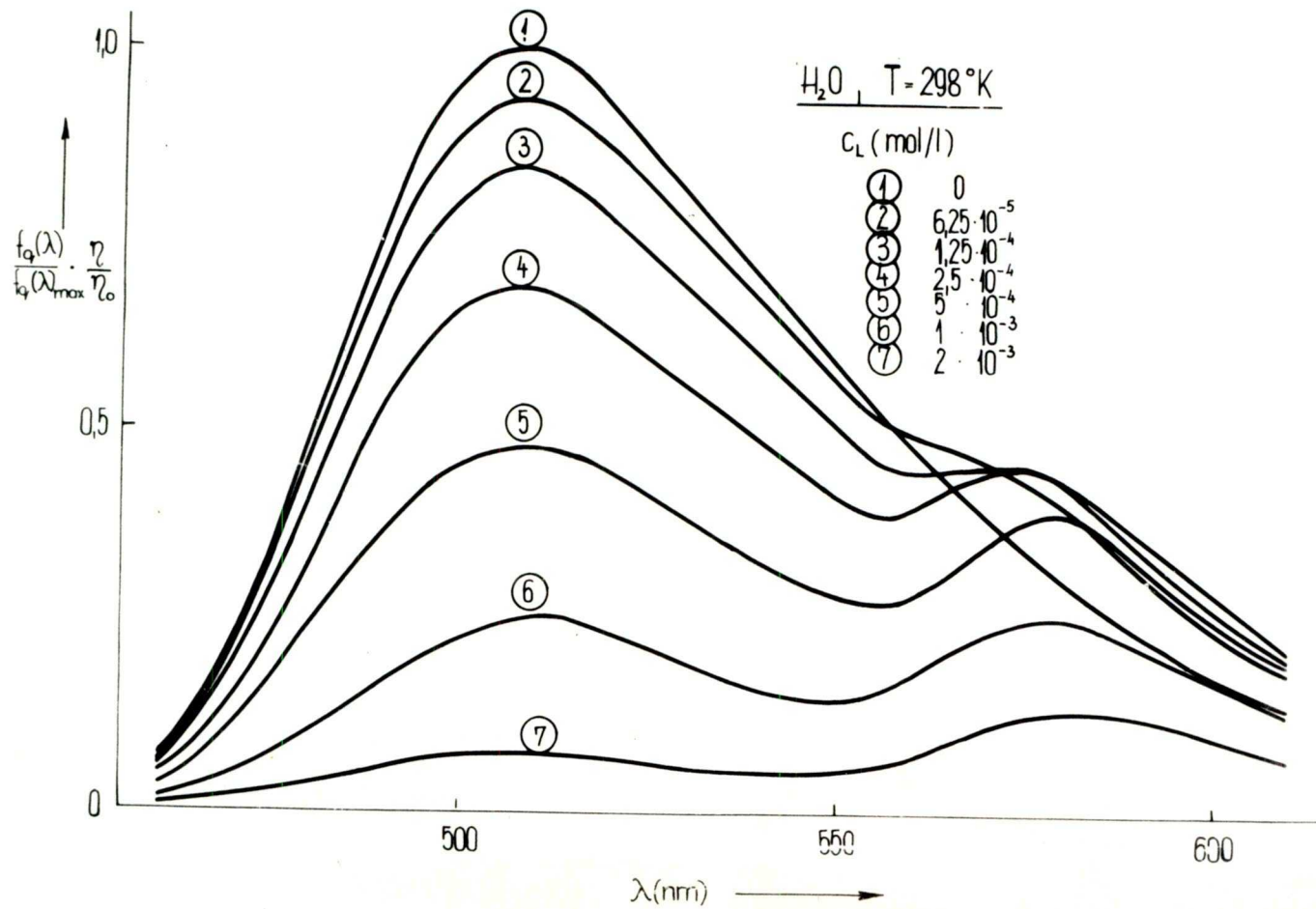




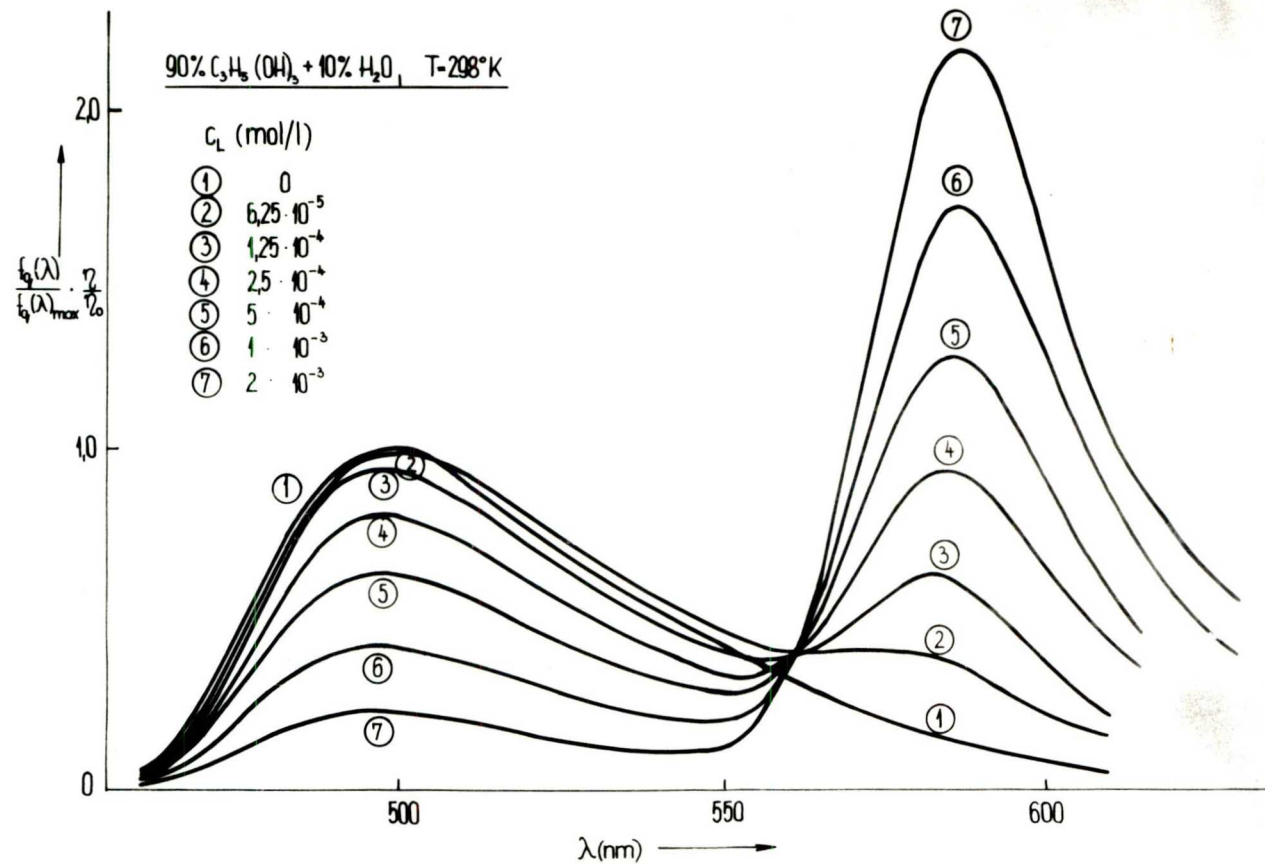
6.1.ábra



6.2.4bra



6.3. ábra

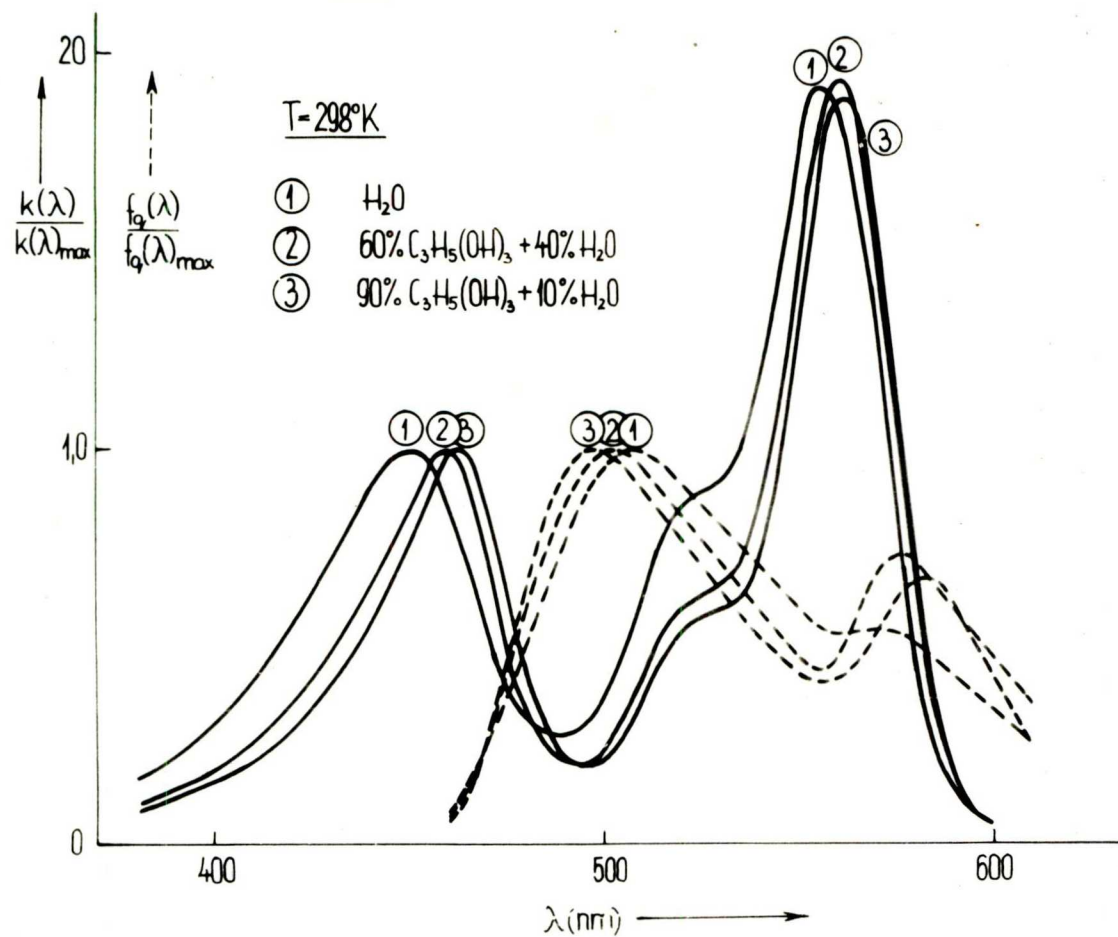


6.4. ábra

emissziós szinkrópnak a maximumát egységnyiinek választottuk, majd az így kapott eloszlási értékeket rendre a megfelelő  $\eta/\eta_0$  relatív hatéssokkal beszoroztuk. A 6.3 és 6.4 ábrán látható, hogy a kioldó-koncentráció növekedésével a rodamin B emissziós spektrumának területén az emissziós maximum is növekszik, és a maximumhelyek a hosszabb hullámok felé tolódnak el. A 6.3 és 6.4 ábrát összehasonlítva, látható, hogy az oldat viszkozitása jelentősen befolyásolja az emissziós maximum helyét. A vizes oldatban keletkező nem fluoreszkáló dimereknak lehet tulajdonítani azt, hogy az emissziós maximum a rodamin B területén vizes oldatban szinte eltűnik.

A 6.5 ábrán  $298^{\circ}\text{K}$ -on a három oldatsorozat esetén az ekvimoláris oldatok emissziós és abszorpciós spektrumát mutatjuk be, e spektrumok kapcsolatának illusztrálására. Mintkét spektrumot a tryptaflavinhoz tartozó maximumnál ön-kényesen egységnyiinek vettük. Az oldatok viszkozitásának hatása igen jól látható az abszorpció, valamint az emissziós spektrum eltolódásából; a viszkozitás növekedésével a tryptaflavin abszorpció maximuma a hosszabb hullámok felé tolódik el, az emissziós spektrumé pedig a rövidebbek felé. A Stokes-féle eltolódásnak a viszkozitással való csökkenése nyilvánvalóan azsal függ össze, hogy a viszkozusabb közegben oldott molekuláknak a vibrációs nívókon való "újra-eloszlása" megnehezített, és a környezettel való termikus egyensúly a gerjesztett állapot átlagos élettartamának megfelelő idő alatt nem áll be.





6.5. ábra

A keverékoldatok emissziós spektrumára vonatkozó korábbi /26/, /2/ és a legújabb /7/ elméleteket kísérletileg ezeken a rendszereken érdemes lenne ellenőrizni. Ehhez az abszolút hatásfokokat ismerni kellene. Ilyen irányban tervezünk is kiegészítő méréseket, de a disszertáció jelenlegi célkitűzéseitől az ezirányú vizsgálat távol esik.

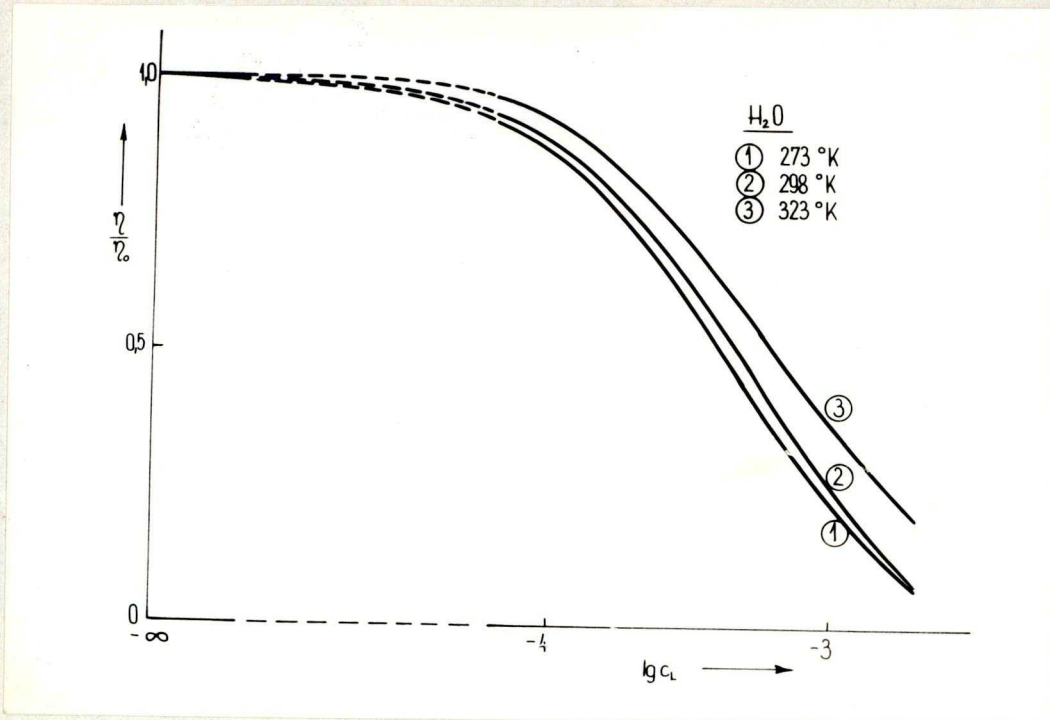
### 3. A relatív hatásfokmérések eredményei

Az  $\eta/\eta_0$  relatív hatásfokot a 4.§ 4. fejezetében leírt módon határoztuk meg. Az eredményeket a 3. táblázat mutatja be. Ebből látható, hogy egy oldatsorozaton belül a kioltás a hőmérséklet növekedésével növekszik. Azonos hőmérsékleten pedig a relatív hatásfokok a viszkozitás növekedésével növekszenek. Erre példaképpen bemutatjuk a 6.6. és 6.7. ábrán a vizes oldat esetén a különböző hőmérsékleten a 298°K-on a különböző viszkozitású oldatokban felvett kioltási görbéket. A kioltásnak a hőmérséklettel való változása általános jelenség. Az is régóta ismeretes, hogy a kioltás a viszkozitástól függ (l. Ljovsin monográfiáját /48/ 287. old.). Eredményeink eszerint összhangban vannak a korábbi vizsgálatokkal. FÜRSTER /22/ szerint metanolban oldott festékeknel nem mutatkozott lényeges hőmérsékleti függés, a mi esetünkben a kioltásnak határozottan negatív temperatura koefficiense adódik. A kioltásnak mind a hőmérséklettel, mind pedig a viszkozitástól való függését érdemes elemezni, de a dissz-

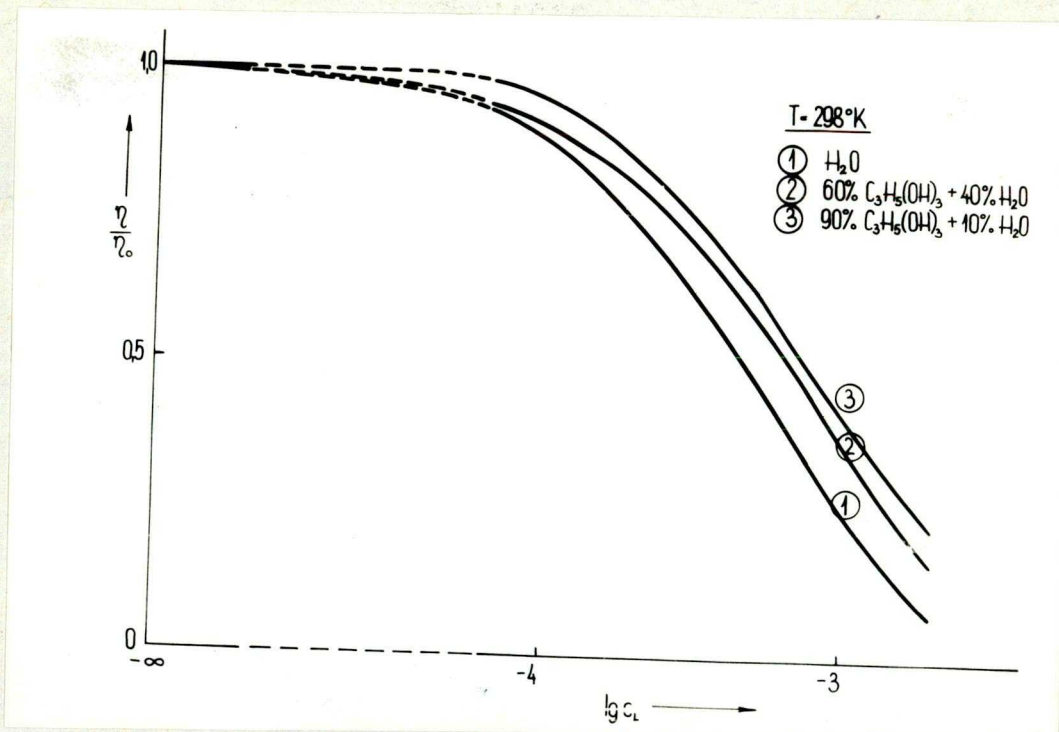
3. táblázat

$c_L$ mol/l	$\eta/\eta_0$								
	Vizes			60%-os glicerines			90%-os glicerines		
	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$6,25 \cdot 10^{-5}$	0,924	0,937	0,968	0,926	0,948	0,970	0,959	0,988	0,990
$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,821	0,846	0,897	0,853	0,874	0,923	0,882	0,937	0,933
$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,664	0,684	0,763	0,747	0,765	0,774	0,795	0,802	0,829
$5 \cdot 10^{-4}$	0,439	0,477	0,557	0,549	0,583	0,606	0,599	0,631	0,677
$1 \cdot 10^{-3}$	0,231	0,257	0,371	0,348	0,370	0,407	0,418	0,421	0,486
$2 \cdot 10^{-3}$	0,072	0,076	0,197	0,157	0,163	0,199	0,203	0,224	0,250





6.6. dbrn



6.7. dbrn

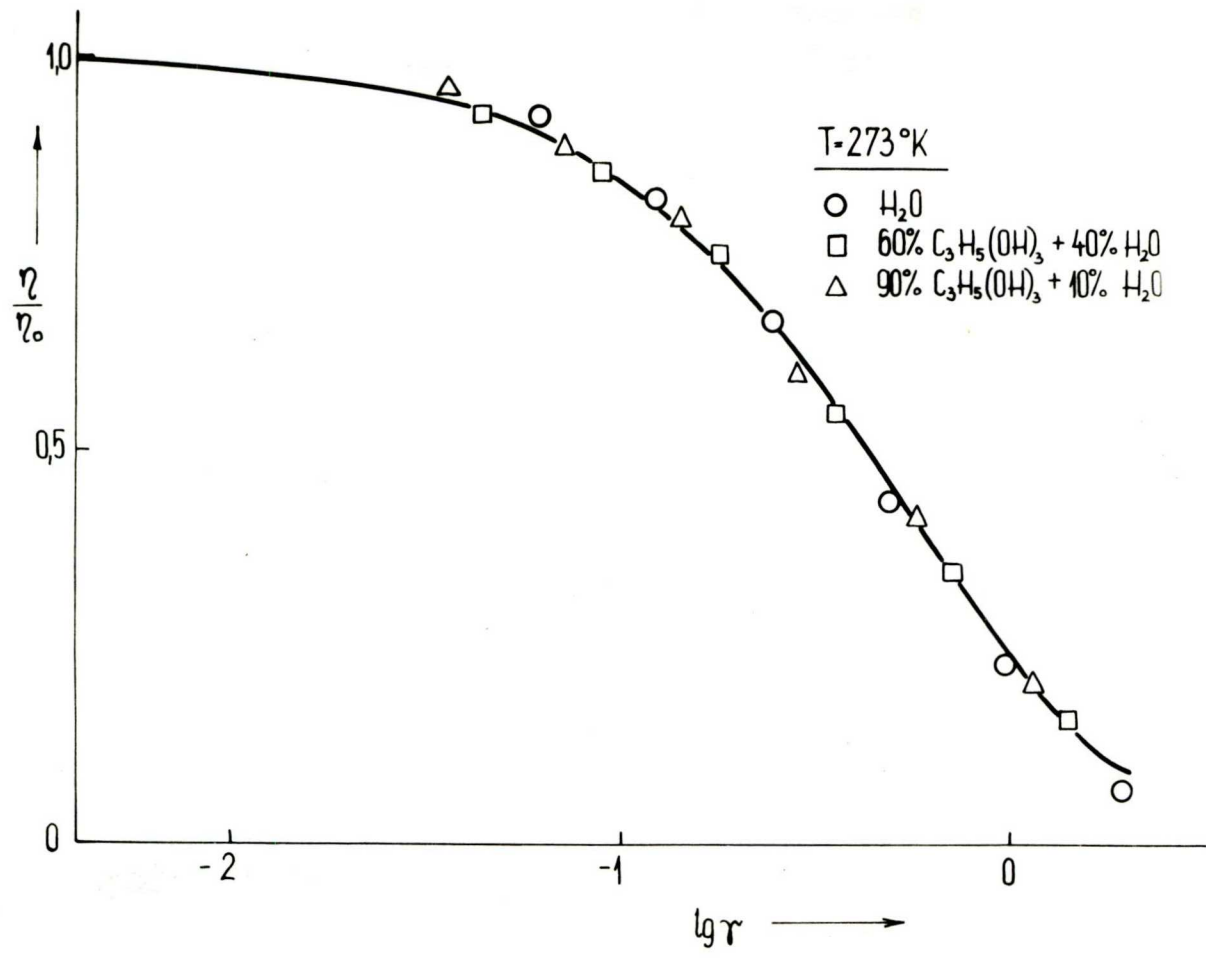
szertáció közvetlen célkitűzésétől a hőmérsékleti kioltás tanulmányozása távol esik.

#### 4. Az energiavándorláson alapuló különböző kioltási elméletek érvényességének vizsgálata

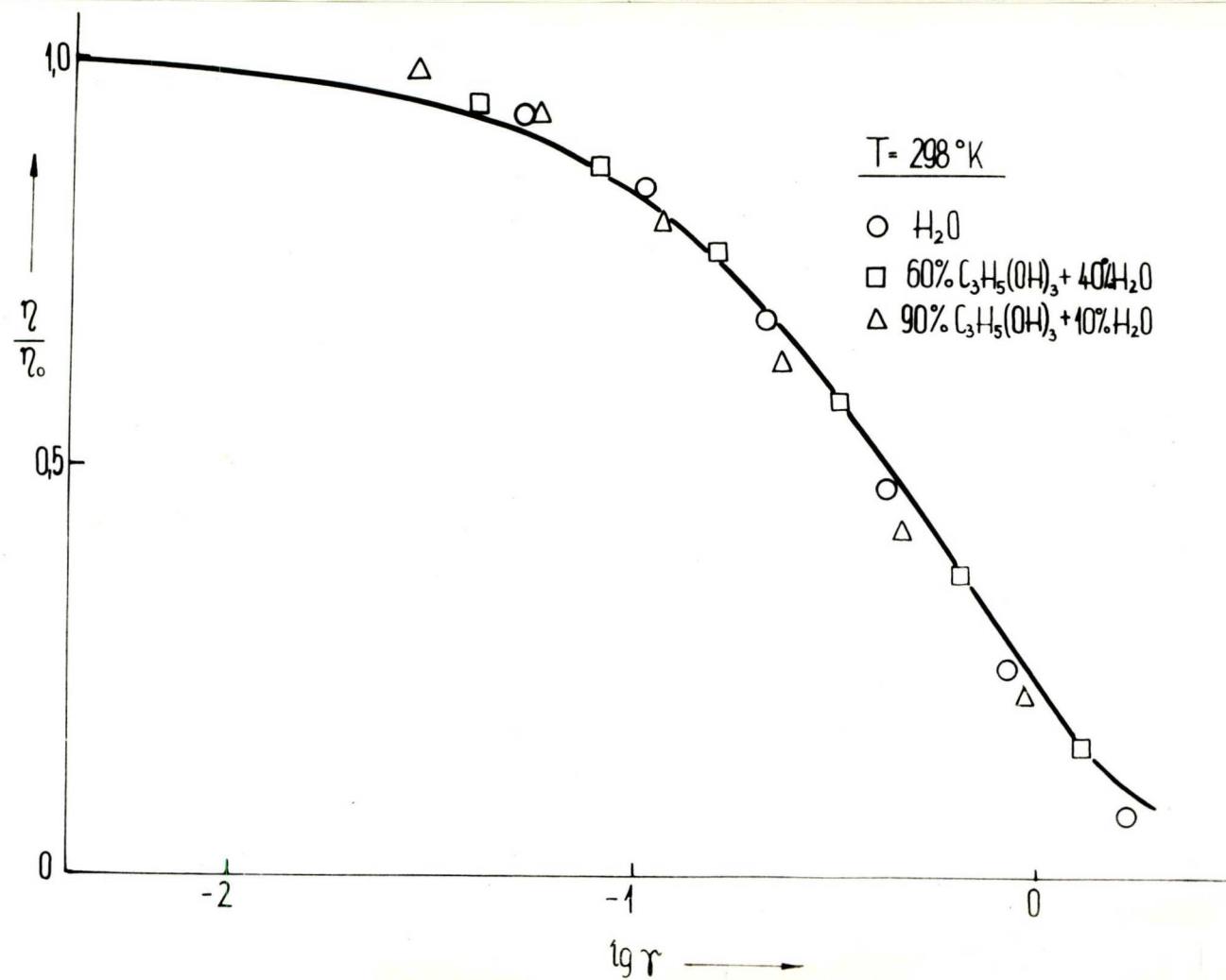
A donor molekulák  $\eta/\eta_0$  relatív hatásfokának az akceptor molekulák koncentrációjától való függését megadó különböző kioltási formulákat a 2.§ 1. és 2. pontjában ismertettük. Ezen formulák érvényességét vizsgáljuk kioltott oldataink esetében.

a) A Förster-féle (2,5) kioltási formulával számítás útján nyert ún. elméleti kioltási görbét (amelyet ábráinkon folytonos vonallal rajzoltunk fel) a különböző oldatsorozatok esetén és a vizsgált három hőmérsékleten összehasonlítottuk a mért relatív hatásfok-értékekkel.

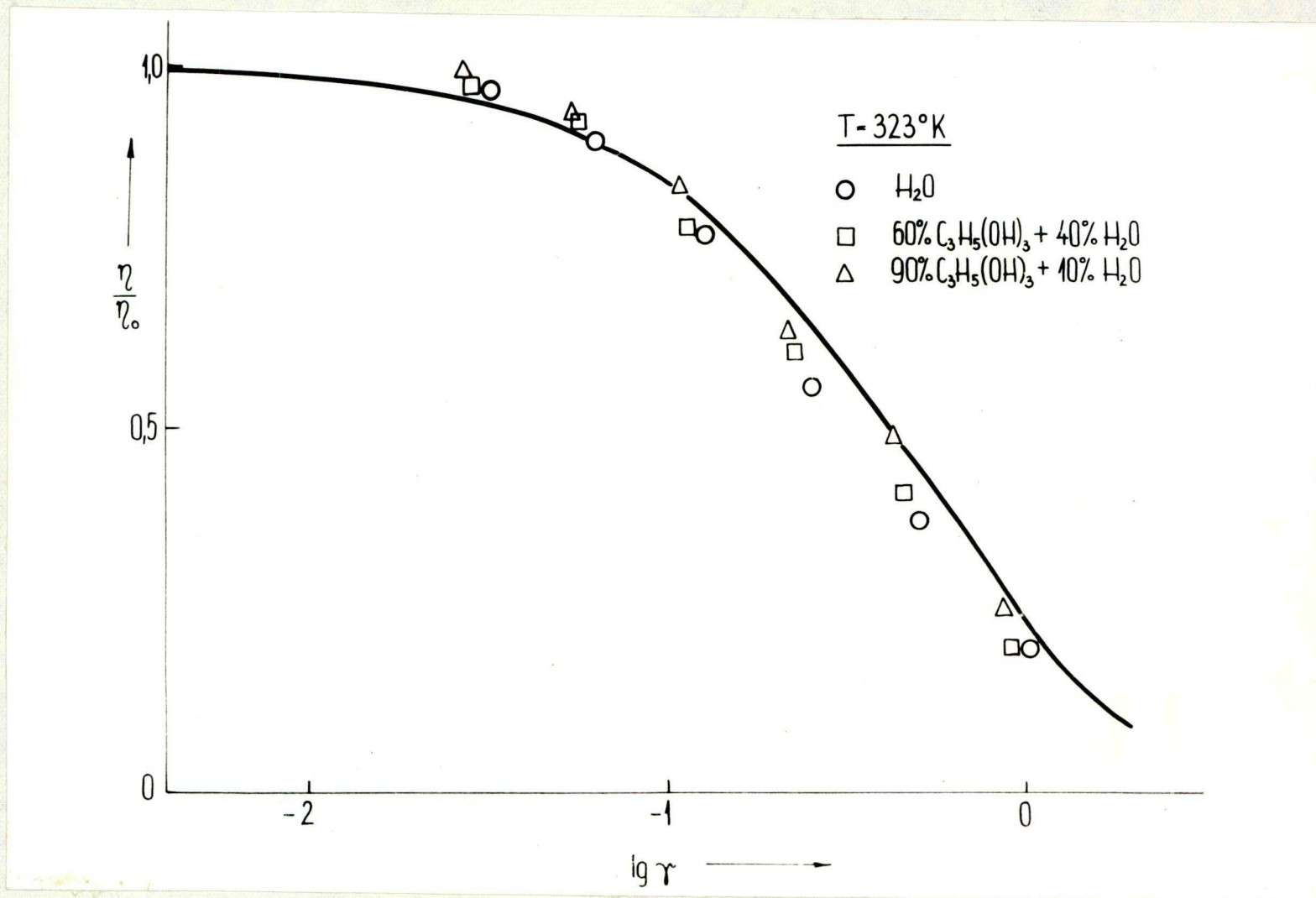
A 6.8., 6.9. és 6.10. ábrán a 273°K, 298°K és 323°K-on felvett kioltási görbéket mutatjuk be. Az egyes ábrákon a mért relatív hatásfok értékeket a vizes oldat esetén  $\circ$ -rel, 60 %-os glicerines oldat esetén  $\square$ -tel, a 90 %-os glicerines oldat esetén pedig  $\triangle$ -gel jelöltük meg. Az ábrákból megállapítható, hogy 273°K-on az egyezés a Förster-féle elmélettel egészen jól teljesül. Kisebb mértékű az egyezés 298°K-on, jelentősebb a differencia 323°K-on. A legalacsonyabb, 273°K- hőmérsékleten a háromfajta oldatsorozatnál a Förster-féle kioltási elmélet a viszkozitástól függetlenül igen jól teljesül. Ebből azonban korai lenne azt a kü-



6.8.4hrs



6.9.5bra



6.10. ábra

vetkeztetést levonni, hogy a kioltás ezen a hőmérsékleten nem függ a viszkozitástól. Ha ugyanis a 4. táblázat alapján összehasonlítjuk a kísérleti adatoknak az elméleti görbéhez való illesztéséből nyert  $R_0^F$  kritikus távolságokat, kiderül, hogy  $R_0^F$  273°K hőmérsékleten 75,8 Å vizes oldatnál, míg 68,1, ill. 63,4 Å a 60 %-os, ill. a 90 %-os glicerines oldatnál, a szinképekből elméleti úton nyert kritikus távolságok viszont jóval kisebbek (l. később), vagyis a 6.8. ábrából csupán az a következtetés vonható le, hogy a kioltási görbe menetéről a Fürster-elmélet 273°K hőmérsékleten igen jó felvilágosítást ad. A 4. táblázat idézett adatai továbbá arról is tanuszkodnak, hogy a kisebb viszkozitású oldatban jelentékenyen hatásosabb az energia-vándorlás, mint a nagyobb viszkozitású oldatban.

A legmagasabb, ti. a 323°K hőmérsékleten a 6.10. ábra szerint a Fürster-elmélet a kioltási görbe valóságos (a mérési pontokkal jelzett) menetét nem írja le eléggé pontosan: a kicsiny kioltó koncentrációknál a mérési pontok szisztematikusan az elméleti görbe fölé, a nagy kioltó koncentrációknál az elméleti görbe alá esnek. A 4. táblázatból vett  $R_0^F$  adatok ennél a hőmérsékletnél is a viszkozitással való csökkenést mutatják; vizes oldatnál  $R_0^F = 61,2$  Å, 90 %-os glicerines oldatnál pedig 57,9 Å. A magasabb, 323°K hőmérsékleten tehát a viszkozitástól való függés kevésbé kifejezett.

A 2.§ 1.-ben leírt módon a (2,4), ill. (2,3) formula

4. táblázat

Oldat	$\frac{T}{^{\circ}K}$	$R_o$	$R_o^F$	$R_o^{BIII}$	$R_o^J$	$R_o^B$	$R_o^{\eta}$
		$\bar{R}$					
H <sub>2</sub> O	273	59,00	75,78	73,38	115,51	75,65	58,36
	298	60,00	72,36	71,01	108,62	72,41	56,61
	323	58,22	61,19	62,45	90,90	63,43	54,93
60 % glic.	273	57,31	68,11	65,31	99,18	69,16	65,27
	298	58,23	66,19	63,35	94,31	66,16	59,29
	323	55,90	59,00	58,68	89,27	61,49	55,19
90 % glic.	273	56,84	63,41	61,35	92,46	64,30	62,52
	298	56,20	59,12	59,95	88,49	63,47	61,07
	323	56,63	57,90	55,52	82,17	59,36	59,89

alapján az abszorpciós és emissziós szinképből, a csillapodási időből és az oldat törésmutatója alapján is meghatároztuk az energiaátadásra jellemző  $R_0$  konstansot, majd (2,6) egyenlet alapján a kioltási görbéből számított  $c_0^F$ -k segítségével  $R_0^F$ -et. Az  $R_0$  és  $R_0^F$ -k értékeit a 4. táblázatban közöljük.

Az  $R_0$  kiszámítására vizsgálatunk céljának megfelelően a (2,3), ill. (2,4) egyenletek helyett - figyelembe véve KETSKEMÉNY /54/ és FÜRSTER /3/ (140.old.) megmondolásait az abszorpciós és emissziós spektrumok közötti összefüggésre vonatkozóan - a következő összefüggést használtuk fel:

$$R_0^6 = \frac{9 \kappa^2 c^4}{128 \pi^5 n^2 N'} \int_0^{\infty} f_{QA}(\nu) \cdot \epsilon_L(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (6,1)$$

Ebben az összefüggésben  $f_{QA}(\nu)$  a donor emissziós kvantumspektrumát, az  $\epsilon_L(\nu)$  az akceptor moláris dekadikus extinkciós koefficiensét jelenti az átfedési tartományban. A (6,1) összefüggés tehát nem csupán az ekvimoláris keverékoldatokra érvényes, hanem - mivel esetünkben teljesül KETSKEMÉNY /55/ és DOMBI /7/ keverékoldatok abszorpciós spektrumára vonatkozó additivitási formulája, továbbá az átfedési tartományban a tripeflavin gyakorlatilag nem nyel el, és a vizsgált rendszerek esetén érvényes a Beer-Lambert törvény (l. 4.8. 1. pontját) - a nem ekvimoláris oldatokra is.

Az  $R_0$ -kra kapott eredményekből látható, hogy egy-egy oldatsorozat esetén a hőmérséklet növekedésével a számított



$R_0$ -k értéke csökken. Fluoreszein, rodulin oransz és rodamin B glicerines oldatainál SZALAY és KOZMA /56/ is tapasztalták azt, hogy a hőmérséklet növekedésével (263 és 358°K között) az  $R_0$  csökken. Arra lehetett gondolni, hogy ez a csökkenés esetleg aszal függ össze, hogy a gerjesztett molekula különböző mértékben jut termikus egyensúlyba a környezetével a különböző hőmérsékleteken, és ezért az  $R_0$ -nak a szinképekből való kiszámítására egy módosított formulát ajánlottak. Kitűnt azonban, hogy  $R_0$  gyakorlatilag nem függ attól, hogy ez az energiaátadás a termikus egyensúly beállta előtt vagy után játszódik-e le.

Valamegyi vizsgált rendszer esetén azt tapasztaltuk, hogy a spektrumokból számított  $R_0$ -k és a Förster-féle elmélettel a kioltási görbéből empirikusan nyert  $R_0^F$  értékek kifejezetten eltérnek egymástól; és minden esetben az  $R_0 < R_0^F$  adódott, ami azt jelenti, hogy az energiaátadás a valóságban jóval hatásosabban megy végbe, mint az a Förster elméletből következne. Megemlítjük FÖRSTER /22/, SZVESENYIKOV és munkatársai /57/, továbbá WEINREB /58/ vizsgálatait, akik vizsgálataik során hasonló jelenséget észleltek.

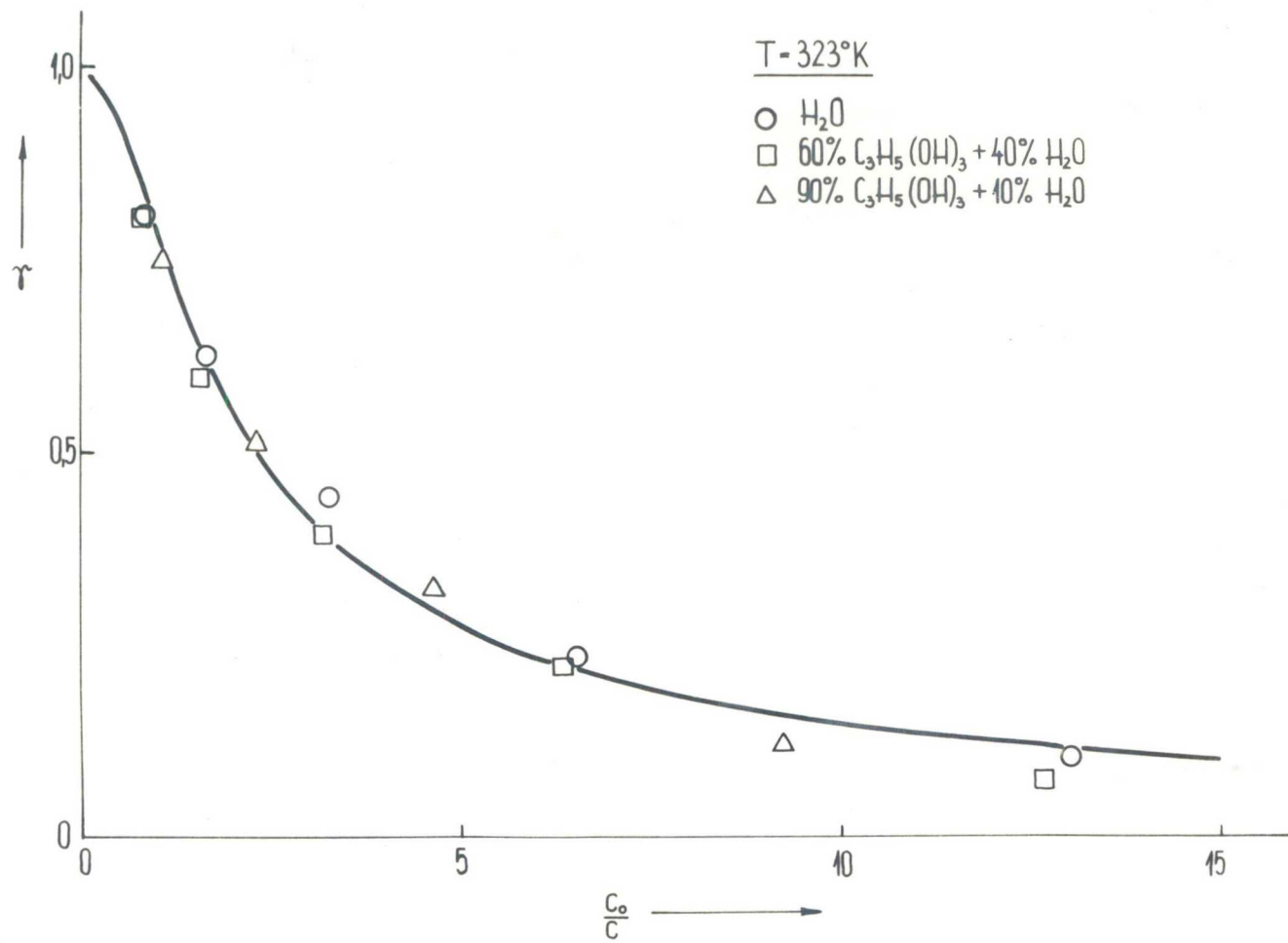
A 2.§ 2. pontjában ismertetett kioltási elméletek - egy-egy vonatkozásban - a Förster-féle kioltási elmélet finomításának tekinthetők. Ezért ezen elméletek alapján nyert kioltási formulákkal számított kritikus molekulatá-

volságok és a spektrumokból nyert  $R_0$ -k között jobb egyezés várható, mint az  $R_0^F$  és az  $R_0$  között.

b) A 6.11. ébrán bemutatjuk Bagdaszarián és Muler által megadott (2,9) kioltási formulával számított elméleti görbe menetét, valamint a 323<sup>o</sup>K hőmérsékleten a különböző oldatsorozatok esetén kísérletileg meghatározott  $\gamma$ -k értékeit. A görbéről látható, hogy jobb egyezés tapasztalható az elméleti görbe és a mérési pontok által definiált görbe között, mint ugyanezen hőmérsékleten a Fürster-elméletnél. A (2,9) egyenlet alapján empirikusan adódó kritikus  $R_0^{BH}$  molekulatávolságok (l. 4. táblázat) szintén nagyobbak, mint a spektrumokból számított  $R_0$ -aké, azonban általában kisebbek, mint a Fürster-féle kioltási formulával kapott  $R_0^F$ -ek.

c) Meghatároztuk az  $R_0^J$  Jablonski-féle hatásgömb sugarát is. Ennek értékeit szintén a 4. táblázatban mutatjuk be. Ezek jóval nagyobbak, mint a Fürster elmélet  $R_0^F$  értékei megegyezésben /30/, /59/-ban tapasztaltakkal. Oldatsorozatainknál a kettő aránya ( $R_0^J/R_0^F$ ) 1,474-nek adódott, amely érték valamivel nagyobb, mint az említett szerzőknél, de az általános képbe beleillik, ti. elméletileg is ilyenféle eltérés várható.

d) Oldatsorozatainkat megvizsgáltuk, abból a szempontból is, hogy teljesítik-e a 2.5-ban leírt Hevesi-féle (2,9) formulát. A /20/-ban megadott módon a kísérletileg meghatározott relatív hatásfokok felhasználásával kaptuk meg az egyes oldatsorozatok esetén az aktiv szféra a térfogatát.



6.11.ábra

A hatásgömb  $V$  térfogatának ( $V = \frac{a}{h}$ ) hőmérséklet függése az oldat viszkozitásának, ill. a hőmérsékletének változására vezethető vissza (l. /20/, 14.§).

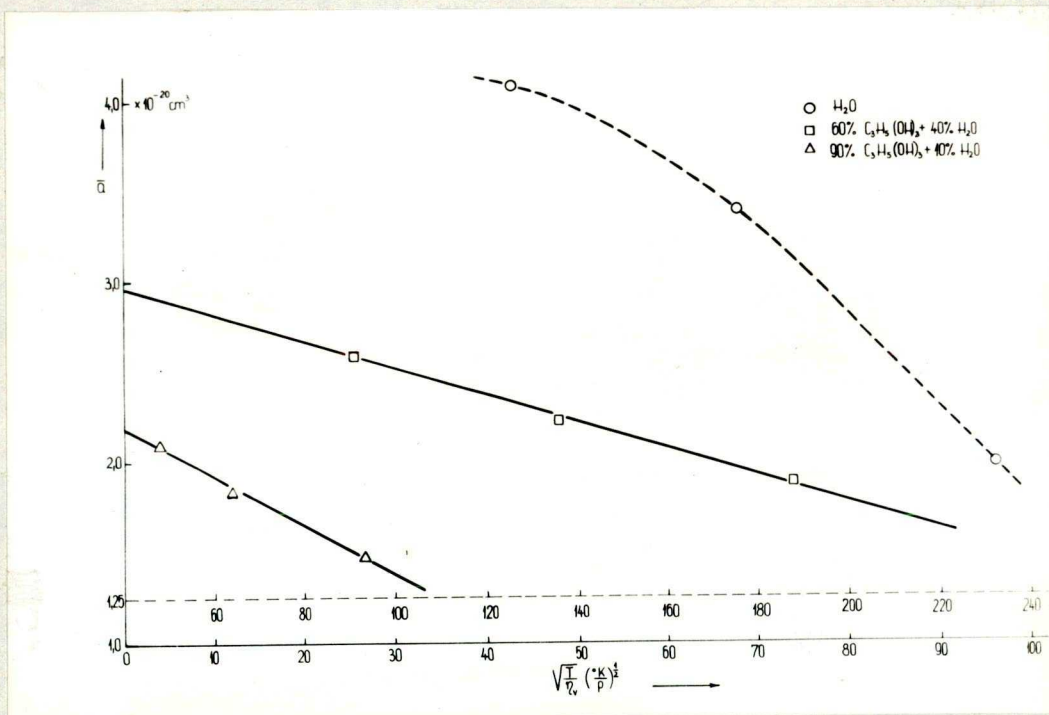
E megállapításunkat a 6,12. ábrával támasztjuk alá, amelyen feltüntettük az  $\bar{a}$  értékeket a három oldatsorozatnál a  $\sqrt{\frac{T}{\eta_v}}$  függvényében. A viszkózus kioltott oldatok (60 %-os és 90 %-os glicerines oldat) esetén egyenest kaptunk, míg vizes oldatnál nem. Ennek magyarázatát HEVESI /20/ megadja, mert leszögezi, hogy (2,12) formula csak viszonylag nagy viszkozitás-értékek mellett érvényes. A formula levezetésekor ugyanis az említett gömbhøj vastagságát a hatássfőra sugarához képest kicsinynek tőtelezte fel. Ez a feltétel pedig csupán nagyobb viszkozitású oldatokban teljesül. Kicsiny viszkozitásoknál a kioltás viszkozitás-főggése csak speciális meggondolások alapján értelmezhető.

Ezzel a formulával kiszámítottuk a "kioltási térfogatokat", amelyeket az 5. táblázat tartalmaz. A kapott értékek  $483,8 \text{ cm}^3$  és  $344,2 \text{ cm}^3$  között változnak. Látható, hogy a  $V$  térfogat a viszkozitás növekedésével csökken. Hasonló megállapítás tehető a hőmérséklet csökkenésével.

e) BOJARSKI /63/ a Jablonski-főle kioltási formulával kapcsolatos vizsgálatai során eltekint az oldatok viszkozitásának az energiátadására való hatásától. Ez az ő esetében indokolt is, hiszen az általa vizsgált rendszereknél a molekuláknak a rendezetlen mozgás következtében való elmozdulása a (2,18) egyenlet alapján számítva, nem haladta

5. táblázat

	$T$ $^{\circ}K$	$V$ $cm^3$	$X$ $\%$	$\bar{v}$ · $10^{20}$ $cm^3$
$H_2O$	273	483,8	15,6	4,086
	298	454,9	23,1	3,395
	323	380,8	27,1	1,990
60 % glic.	273	415,4	2,83	2,585
	298	395,1	4,91	2,222
	323	373,9	7,86	1,885
90 % glic.	273	387,3	0,4	2,092
	298	370,6	1,18	1,836
	323	344,2	2,87	1,471



6.12. ábra

meg az 1  $\eta$ -st. A mi oldataink esetében ez az érték 0,4  $\eta$ -tól 27  $\eta$ -ig változott (1. 5. táblázat 3. oszlopát). Így ezen értékek figyelembevételétől általában nem lehet eltekinteni. A (2,17) formulával kapcsolatos diszkusszió során itt is meghatároztuk az energiaátadásra jellemző  $R_0^B$  konstansokat. Ezek az értékek - figyelembevève a megfelelő átszámítási faktorokat (1. /39/, /59/) gyakorlatilag megegyeznek a Fürster-elmélettel nyert  $R_0^F$  értékekkel (1. 4. táblázat). A kapott  $R_0^B$  értékek a kis viszkozitások tartományában jobban, a nagyobb viszkozitások esetén kevésbé, de minden esetben eltérnek a spektrumokból nyert  $R_0$ -któl és minden esetben itt is fennáll az  $R_0 < R_0^{\eta_v}$  egyenlőtlenség. Annak megállapítása céljából, hogy ez az eltérés a diffúzió okozta megkönnyített energiaátadás eredménye-e a (2,15) egyenletet átalakítottuk oly módon, hogy a  $V$  kioltási térfogat helyére azt a  $V^*$  térfogatot írjuk, amely

$$V^* = \frac{4}{3} \pi (R_0^{\eta_v})^3 \quad (6,2)$$

egyenlettel adható meg. A (6,2)-ben szereplő  $R_0^{\eta_v}$  a kioltási térfogat sugara, amely a hatáskeresztmetszére  $R_0^B$  sugarából és a (2,18) egyenlettel megadott  $r_D$  diffúziós elmozdulásból tevődik össze.

$$R_0^{\eta_v} = R_0^B + r_D \quad (6,3)$$

A (6,2), (6,3), valamint a (2,18) egyenletek alapján az  $R_0^{\eta_v}$ -ra kapjuk, hogy

$$R_0^{\eta_v} = \left( \frac{3}{4\pi N'} \cdot \frac{\nu}{c_L} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{k}{\pi\sigma} \cdot \frac{T}{\eta_v} \cdot \tau \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6,4)$$

ahol  $c_L$  a kioltó oldat koncentrációja,  $\eta_v$  az oldat viszkozitása,  $T$  a hőmérséklete,  $k$  a Boltzmann-féle állandó,  $\sigma$  a gömbalakúnak tekintett gerjesztett molekula sugara, amelyet /39/-ből vettünk át ( $\sigma = 5 \text{ \AA}$ ),  $N'$  a millimolokban lévő molekulák száma. A  $\nu$  értékét a Bojárski-féle elméleti kioltási görbéből határoztuk meg, a mért  $\eta/\eta_0$ -khoz.

A (6,4) formula alapján meghatározott  $R_0^{\eta_v}$  értékei - a /30/-ban megadott  $R_0^F = 1,204 \cdot R_0^{\eta_v}$  átszámítást is figyelembe véve - a várakozásnak megfelelően a kis viszkozitású vizes oldatokban térnek el jelentősebben az  $R_0^B$  értékeiktől, kisebbek lesznek. E csökkenésnek elsősorban az az oka, hogy a vizes oldatokban - a (2,18) formulával számolva - a molekulák átlagos elmozdulásának nagysága (15,6  $\text{\AA}$ , 23,1  $\text{\AA}$  és 27,1  $\text{\AA}$ ), a kritikus távolsággal összemérhető. A kritikus távolságnak ez a csökkenése olyan nagymértékű, hogy a nyert  $R_0^{\eta_v}$  értékek kisebbek lesznek, mint a spektrumokból számított  $R_0$ -k értékei.

Jó egyezést kapunk az  $R_0$  és  $R_0^{\eta_v}$  értékei között, ha az átvett 5  $\text{\AA}$ -os molekulasugár helyett, a fizikailag színtén reálisnak tűnő 6-7  $\text{\AA}$  nagyságú értékkel számoljuk ki az  $R_0^{\eta_v}$ -t. Arra vonatkozóan azonban, hogy melyik  $\sigma$  érték a helyes, semmi bizonyosat nem tudunk mondani. Így az  $R_0^{\eta_v}$ -k értékei csak közelítőleg adnak helyes eredményt. A nagyobb viszkozitású oldatok esetén a (6,4) formula nem hoz létre jelentősebb változást, és továbbra is fennáll az  $R_0 < R_0^{\eta_v}$  egyen-

létlenség. E megállapításból arra lehet következtetni, hogy a diffúziós elmozdulásnak bár szerepe van az energiavándorlásban - különösen a kis viszkozitású oldatokban -, azonban a kétféle módon számított kritikus távolságok eltérése nem magyarázható csupán a diffúzió elhanyagolásával. Az eltérésnek más oka is van, amelynek a megállapítására vizsgálatok vannak folyamatban.

f) Az egyes kioltási elméletek tanulmányozása során láttuk, hogy a gerjesztett és a gerjesztetlen molekulák közötti sugárzás nélküli energiaátadás a molekulák un. átlagos kritikus távolságával jellemezhető. Ennek a kritikus távolságának az értelmezése azonban - mint azt az előzőekben láttuk - nem minden elméletben azonos. Ezért célszerű az energiavándorlást jellemző különböző konstansok közötti összefüggéseket megadni. Az összefüggések egy részét az alábbiakban ismertetjük.

BOJÁRSKI /60/	héjmodellel végzett számításai alapján	$R_0^J = 1,326 R_0^F$
BOJÁRSKI /61/	finomított héjmodellel végzett számításokkal	$R_0^J = 1,466 R_0^F$
BOJÁRSKI /30/	számításai szerint	$R_0^B = 1,204 R_0^F$
SZALAY, SÁRKÁNY /62/	számításai alapján	$R_0^J = 1,367 R_0^F$
ERIKSEN /59/	számításai alapján	
a)	kis koncentrációknál	$R_0^J = 1,49 R_0^F$
b)	nagy koncentrációknál	$R_0^J = 1,41 R_0^F$



Vizsgálataink alapján a kapott összefüggések a következők:

$$R_o^{BM} = 0,98 R_o^P$$

$$R_o^J = 1,474 R_o^P$$

$$R_o^B = 1,232 R_o^P$$

$$R_o^{\eta_v} = 0,820 R_o^P \quad \text{kis viszkozitásoknál}$$

$$R_o^{\eta_v} = 0,967 R_o^P \quad \text{nagy viszkozitásoknál}$$

Az eredményekből látható, hogy ezek gyakorlatilag megegyeznek az irodalomban ismeretes összefüggésekkel.

#### 5. A polarizációs mérések eredményei; a Perrin-Ljovsin formula érvényességének vizsgálata

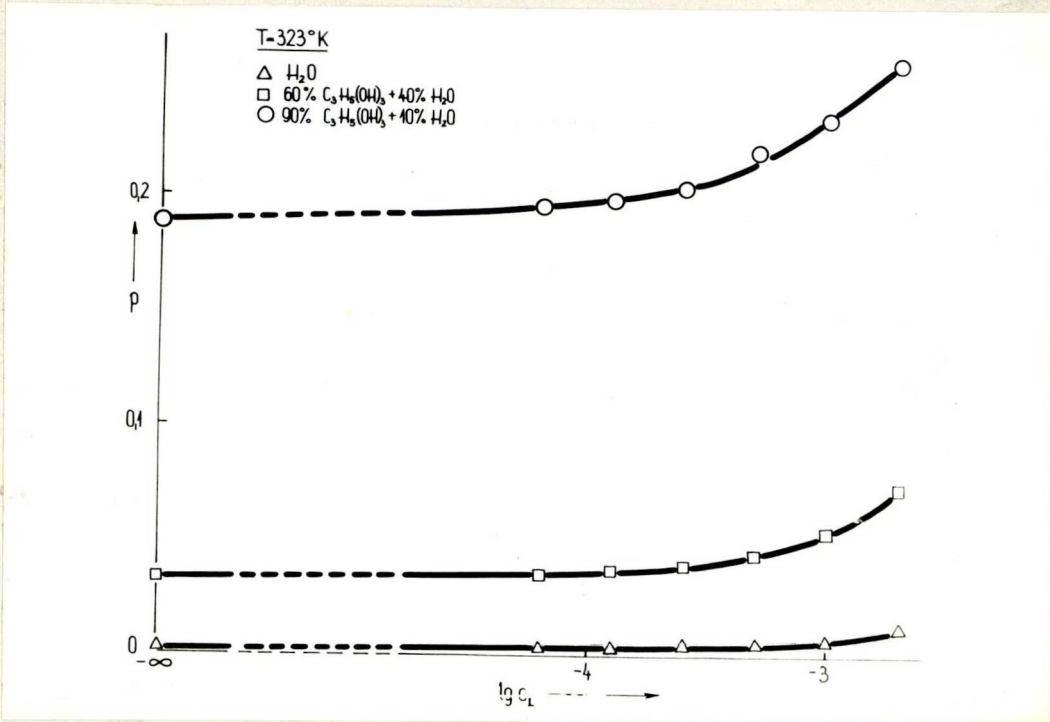
A polarizációs fok mérése során tanulmányoztuk a keverék oldatok donor komponense fluoreszcenciájának polarizációs fokát mint az akceptor koncentrációjának függvényét. A mérésekből közvetlenül nyert  $p^*$ -kből - ha erre szükség volt - /37/ alapján számítottuk ki a szekunder fluoreszcenciára korrigált valódi  $p$  polarizációs fokot. A kapott értékeket (és a számításokban közvetlenül felhasznált reciprokot) a 6. táblázatban adjuk meg. Itt ismertetjük az oldatok viszkozitását is, amelyet a kioldószer koncentrációjától gyakorlatilag függetlennek találtuk.

6. táblázat

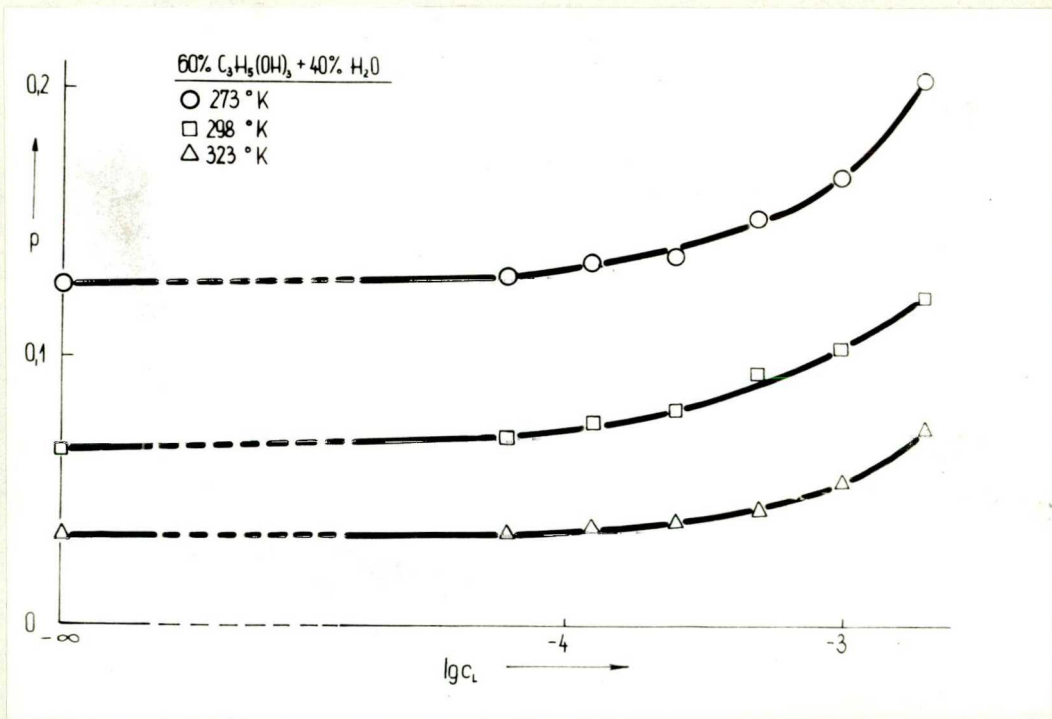
$c_L$ mol/l	Felső sorban p			Alsó sorban 1/p					
	Vizes			60%-os glicerines			90%-os glicerines		
	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K
0	0,020 49,60	0,005 198,00	0,002 507,60	0,127 7,90	0,065 15,34	0,033 30,65	0,390 2,56	0,231 4,34	0,188 5,33
6,25·10 <sup>-5</sup>	0,021 47,30	0,007 151,00	0,003 421,90	0,130 7,68	0,070 14,25	0,035 28,95	0,396 2,53	0,252 3,97	0,195 5,14
1,25·10 <sup>-4</sup>	0,025 40,42	0,008 124,20	0,003 369,00	0,136 7,36	0,076 13,16	0,067 27,39	0,401 2,49	0,257 3,89	0,199 5,03
2,5·10 <sup>-4</sup>	0,032 31,97	0,010 102,00	0,004 255,10	0,138 7,24	0,080 12,48	0,038 26,03	0,407 2,46	0,279 3,58	0,204 4,91
5·10 <sup>-4</sup>	0,043 23,22	0,011 94,16	0,005 204,50	0,152 6,57	0,094 10,70	0,043 23,18	0,415 2,41	0,302 3,31	0,220 4,55
1·10 <sup>-3</sup>	0,061 16,43	0,013 78,62	0,007 144,10	0,167 5,98	0,103 9,72	0,053 18,83	0,422 2,37	0,344 2,91	0,234 4,28
2·10 <sup>-3</sup>	0,095 10,53	0,021 47,75	0,014 87,49	0,204 4,91	0,122 8,18	0,073 13,68	0,432 2,32	0,392 2,55	0,260 3,85
$\eta$ v poise	0,017	0,010	0,006	0,421	0,132	0,049	17,730	2,048	0,457

A kapott eredmények azt mutatják, hogy - állandó hőmérsékleten - a viszkozitás növekedésével a  $p$  polarizációs fok is növekszik (6.13. ábra), a hőmérséklet emelkedésével pedig - ugyanazon oldatsorozatnál - a polarizációs fok csökken (6.14. ábra). Egy-egy oldatsorozat esetén és állandó hőmérséklet mellett (tehát, ha  $T/\eta_v$  közel állandó) a kioltó koncentráció növekedésével együtt a polarizációs fok csökkenését tapasztaltuk.

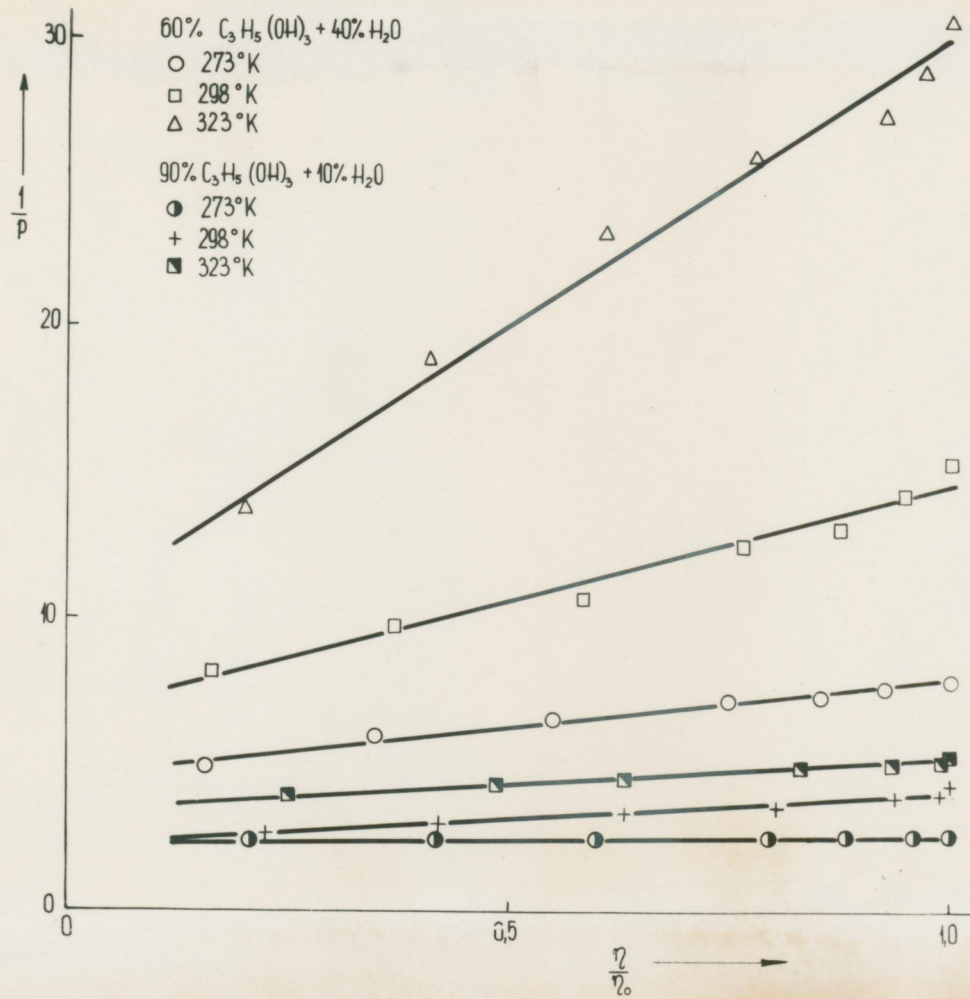
Vizsgálataink során HEVESI /63/ eredményeihez hasonlóan azt tapasztaltuk, hogy az  $1/p$  és  $\eta/\eta_0$  között lineáris a kapcsolat (6.15. ábra), ami azt jelenti, hogy gyakorlatilag eltekinthetünk a "kezdeti kioltás" hatásától, azaz a lumineszcencia csillapodását a kioltott oldatok esetén is igen jó közelítéssel exponenciálisnak lehet tekinteni. Ez a linearitás csak akkor teljesül, ha a (3,2) Ferris-Ljovsin-formulában szereplő  $T/\eta_v$ , azaz az oldat hőmérsékletének és viszkozitásának hányadosa állandó. A 6.16. ábrán bemutatjuk a  $d = 0,02$  cm-es rétegvastagságnál meghatározott  $1/p$  függését a  $T/\eta_v$ -től. A linearitás nem teljesül, és /64/ eredményeihez hasonlóan alulról enyhén konkáv görbét kapunk. Ennek egyik oka az lehet, hogy a fluoreszcencia csillapodási ideje nem állandó. A  $\tau_0$  csillapodási időket /53/ alapján a szinképekből kiszámítottuk és mivel - mint már említettük - a csillapodás kioltott oldat esetén is exponenciálisnak tekinthető, az így nyert  $\tau_0$ -kból  $\tau = \tau_0 \eta/\eta_0$  - lal a kioltott oldatok fluoreszcenciájának csillapodási idejét is megkaptuk. Ezeket a 7. táblázatban mutatjuk be.



6.13. ábra



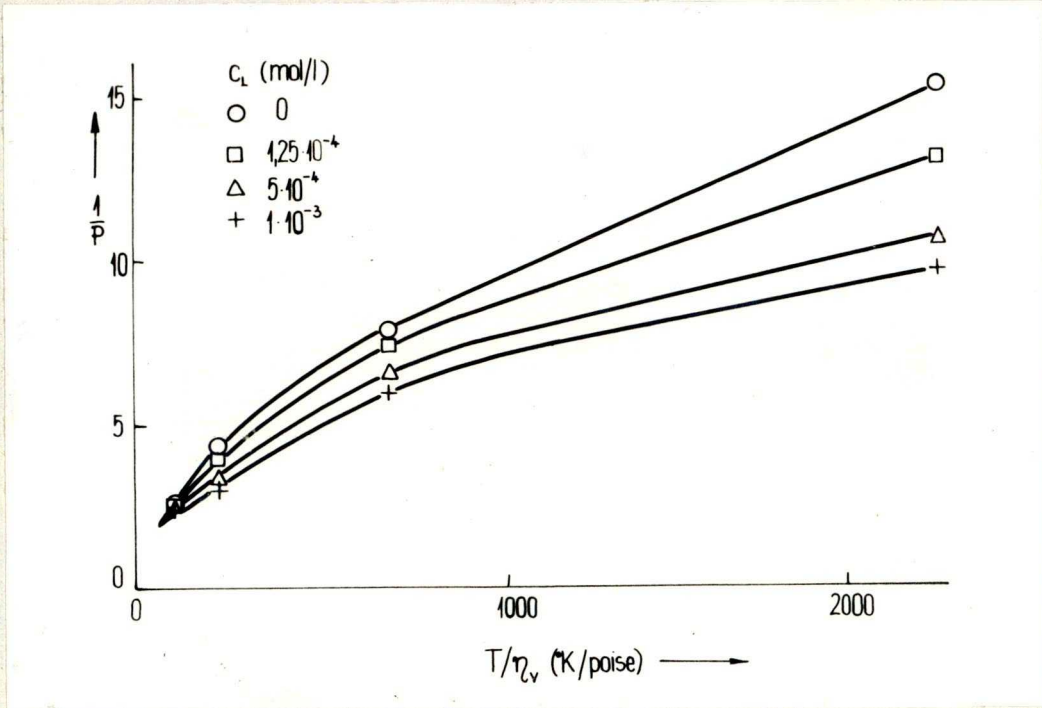
6.14. ábra



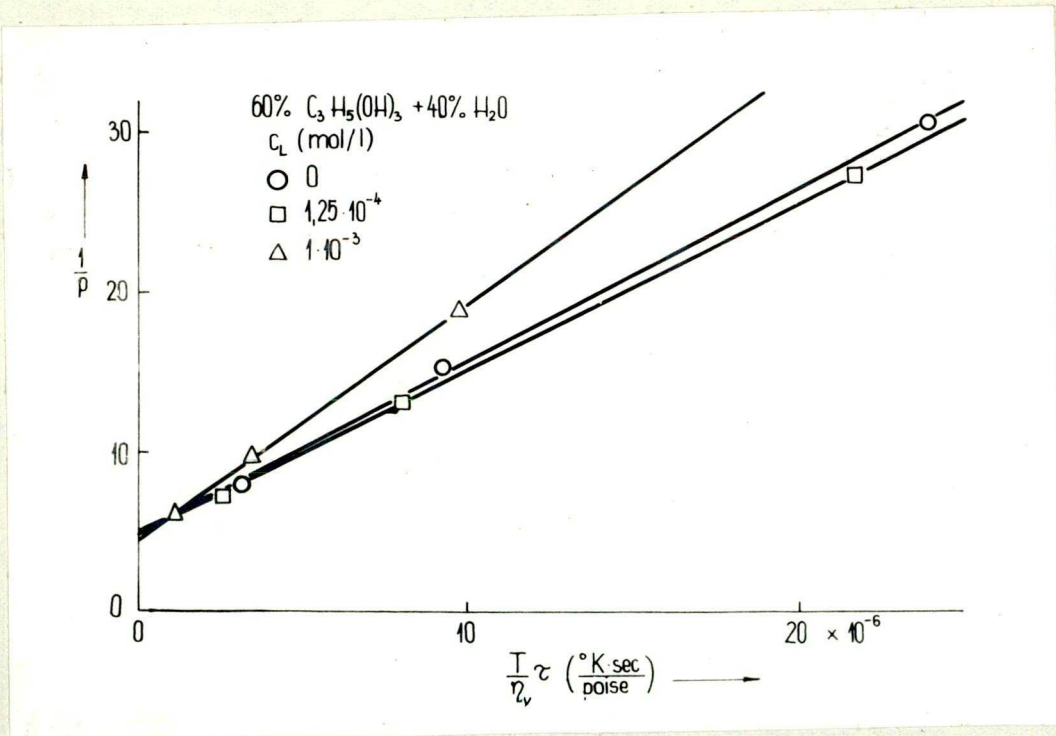
6.15.4bra

7. táblázat

$c_L$ mol/l	$\tau$ nsec-ban								
	Vises.			60%-os glicerines			90%-os glicerines		
	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K	273 <sup>o</sup> K	298 <sup>o</sup> K	323 <sup>o</sup> K
0	6,02	5,17	5,29	4,77	4,10	4,39	4,07	3,70	4,03
$6,25 \cdot 10^{-5}$	5,56	4,84	5,12	4,42	3,88	4,26	3,90	3,65	3,99
$1,25 \cdot 10^{-4}$	4,94	4,37	4,74	4,07	3,58	4,05	3,59	3,46	3,76
$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,99	3,53	4,04	3,56	3,14	3,40	3,24	2,96	3,35
$5 \cdot 10^{-4}$	2,64	2,47	2,94	2,62	2,39	2,66	2,44	2,33	2,54
$1 \cdot 10^{-3}$	1,39	1,32	1,96	1,66	1,52	1,79	1,70	1,56	1,95
$2 \cdot 10^{-3}$	0,43	0,39	1,04	0,75	0,67	0,87	0,83	0,83	1,05



6.16. ábra



6.17. ábra

A  $\tau/\eta_v$  függvényében felrajzolt  $1/p - k$  (6,17. ábra) már közelítőleg egyeneseket adnak. A (3,2) egyenlet átrendezésével

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left[ \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{R}{V} \right] \frac{T}{\eta_v} \cdot \frac{\eta}{\eta_0} \tau_0 \quad (6,5)$$

egyenletet kapjuk. Ebből látható, hogy ha az  $1/p = f\left(\frac{T}{\eta_v} \cdot \tau\right)$  görbének ama kezdeti szakaszára, amelyre az említett linearitás jól teljesül, alkalmazzuk a (3,2) összefüggést, akkor ebből  $p_0$ , ill.  $V$  meghatározhatók. Ezek az értékek (1. 8. táblázat) fizikailag elfogadhatónak tűnnek.

A  $V$  értéke SZALAY /39/ szerint a viszkozitás növekedésével csökken, ez nálunk is látható, ha összehasonlítjuk a 60 %-os és 90 %-os glicerines oldatoknál kapott  $V$  értékeket. Az első pillanatra különösen tűnik, hogy ugyanazon az oldatsorozaton belül  $V$  a kioltószer koncentrációjától is függ, pl. a 90 %-os glicerines oldatnál  $V = 314 \text{ cm}^3$ -től  $V = 74 \text{ cm}^3$ -ig csökken, miközben a kioltószer koncentrációja  $c_L = 0 \text{ mol/l}$ -től  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ -ig nő (1. 8. táblázat). Ennek az a magyarázata, hogy  $V$  azt, a hidrátburokkal együtt értendő mol térfogatot jelenti, amely a gerjesztés pillanatában áll fenn. A gerjesztés pillanatában bekövetkező dipolmomentum változás a gerjesztett molekula környezetében a szolvátburok átrendeződését vonja maga után. A szolvátburok kiépülése kicsiny viszkozitású oldatnál gyakorlatilag befejeződik az emisszió pillanatáig, ezért a teljes kiépült mol térfogat adódik az ilyen oldatokon végzett mérés-



B. táblázat

$c_L$ mol/l	60 % glicerin		90 % glicerin	
	$p_0$	V	$p_0$	V
		cm <sup>3</sup>		cm <sup>3</sup>
0	0,159	525,26	0,323	313,85
$6,25 \cdot 10^{-5}$	0,206	360,08	0,338	270,05
$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,212	333,05	0,344	242,14
$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,227	290,52	0,363	214,46
$5 \cdot 10^{-4}$	0,249	233,22	0,378	188,96
$1 \cdot 10^{-3}$	0,274	173,20	0,406	137,79
$2 \cdot 10^{-3}$	0,308	100,00	0,437	74,26

sekből. (Pontosabban, egy olyan átlagos moltérfogat, amely abból adódik, hogy a gerjesztés pillanatától kezdődően különböző időkben emittáló gerjesztett molekuláknál az emisszió pillanatáig mekkora térfogatok épültek fel.) Nagy viszkozitású oldatoknál a gerjesztett állapot élettartama alatt ez a kiépülés esetleg nem következik be. Ez az oka annak, hogy már a kioltatlan oldatoknál is 60 %-os glicerines oldatban  $525 \text{ cm}^3$  moltérfogat adódik, míg 90 %-os glicerines oldatban csak mintegy fele akkora térfogat:  $314 \text{ cm}^3$ . Azonos viszkozitás esetén a kioltószer koncentrációjával azért csökken a moltérfogat, mert minél nagyobb mértékű a kioltás, annál rövidebb a gerjesztett állapot átlagos élettartama, és így az emisszió pillanatáig annál kevésbé képes kiépülni a szolvátburok a gerjesztett molekula körül.

A Hevesi-féle (3,8) formula kvalitatíve kétségtelenül számot ad a mi esetünkben is arról, hogy az  $i/p = f\left(\frac{\eta}{V}\right)$  függvény alulról konkáv görbét ad. Az összefüggés kvantitatív kiértékelésekor bizonyos mértékig már HEVESI /20/ is feltételezésekkel élt, amikor is a  $V$  moltérfogatot a hőmérséklet növekedésével állandónak tekintette. Ez lehet az oka annak, hogy nála a mért és a számított  $i/p$  értékek a hőmérséklettel szisztematikus eltérést mutattak. A mi esetünkben a  $V$ -t már csak azért sem lehet állandónak tekinteni, mert az oldataink közül 3-3-nál az oldószer összetétele, pontosabban a víz és a glicerin aránya az oldószerben jelentékenyen megváltozik. Egy-egy oldatsorozat esetén pedig a kevés adat miatt nem lehet megnyugtató módon a Heve-

si-féle egyenlet érvényességét kvantitativo megvizsgálni.  
Ezért az ilyen irányu munkától eltekintettünk.

### Az eredmények összefoglalása

A disszertáció az elektron gerjesztési energia-vándorlás egyes jelenségeivel, nevezetesen az idegen kioltással és a fluoreszcencia depolarizációval foglalkozik, különös tekintettel a viszkózus oldatokban lejátszódó folyamatokra. Az energiavándorlás tanulmányozására igen alkalmasak a lumineszkáló keverékeloldatok. Vizsgálatainkhoz a tryptaflavin-rodamin B keverékrendszer vizes és 60 %, ill. 90 % glicerint tartalmazó glicerines-vizes oldatait használtuk. Méréseinket 273, 298 és 323<sup>o</sup>K hőmérsékletű oldaton végeztük. Az oldatokban állandó donor koncentráció mellett változtattuk az akceptor (kioltó) koncentrációját  $6.25 \cdot 10^{-5}$  mol/l és  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l között. Vizsgálatunk céljának megfelelően 63 oldatnál végeztünk lumineszcencia kioltási és polarizációs méréseket. Mérési adataink kvantitatív kiértékelése céljából egyéb lumineszcencia-jellemzőket (abszorpciósszinképet, lumineszcencia-spektrumot, csillapodási időt), illetve fizikai mennyiségeket (törésmutatót, viszkozitást) is meg kellett határoznunk.

Vizsgálataink alapján az alábbi főbb eredményekre jutottunk:

1. Egy-egy megadott összetételű oldószorból, változó mennyiségű kioltószorból álló oldatsorozat esetén a különböző hőmérsékleteken felvett kioltási görbék menetéből megállapítható, hogy 273<sup>o</sup>K-en a kioltást a Förster-elmélet /23/

jól leírja. 298°K-on a mérési eredmények kisebb, 323°K-on már jelentősebb mértékben eltérnek a Förster-elméletből várható értéktől.

2. Az energiatranszferre jellemző  $R_0$  kritikus távolság meghatározására az

$$R_0^6 = \frac{9 \kappa^2 c^4}{128 \pi^5 n^2 N'} \cdot \int_0^{\infty} f_{QA}(\nu) \cdot \epsilon_L(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$$

formulát használtuk, amelyben az általunk vizsgált rendszer optikai tulajdonságai alapján  $\epsilon_L(\nu)$  az akceptor moláris dekadikus extinkciós koefficiensét jelenti az átfedési tartományban; és így ez az összefüggés nem csupán az ekvimoláris, hanem az általunk vizsgált nem ekvimoláris keverékekre is érvényes. Ezzel a képlettel számított  $R_0$  értékek és a Förster-féle kioltási formulával a kioltási görbékből empirikusan nyert  $R_0^F$  értékek eltérnek egymástól, minden esetben  $R_0 < R_0^F$  adódott. Ez azt jelenti, hogy az energiatranszfer a valóságban hatásosabban megy végbe, mint az a Förster-elméletből következik. Az eredményekből az is megállapítható, hogy kisebb viszkozitású oldatokban ez az energiatranszfer hatásosabb, mint nagy viszkozitásúakban.

3. A Förster-féle kioltási elmélet finomításaként BAGDASZARJÁN és MULER /9/ nem tekintettek el a molekulának a gerjesztés időtartama alatti mozgásától; JABLONSKI /4/, /5/, HEVESI /20/ és BOJÁRSKI /30/ is új modellt adnak a kioltási jelenségek értelmezésére - az oldatok viszkozitását figyelembe véve.

Az említett szerzők kioltási formuláiból empirikusan kapott távolságokra is érvényes, hogy azok minden esetben nagyobbak, mint a spektrumokból számítottak.

4. A kioltási formulák további pontosítását jelenti, ha a BOJÁRSKI /30/ féle finomított hégymodellt alkalmazva vesszük figyelembe a molekulák diffúziós elmozdulását, amely kis viszkozitású vizes oldatokban igen jelentős, a kritikus távolsággal összemérhető. A molekulák diffúziós mozgását is figyelembe véve a kritikus távolságra a következő összefüggés adódott.

$$R_0^{\eta_v} = \left( \frac{3\nu}{4\pi N' c_L} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{k}{\pi\sigma} \cdot \frac{T}{\eta_v} \cdot \tau \right)^{\frac{1}{2}} .$$

Itt  $c_L$  a kioltó oldat koncentrációja,  $\eta_v$  az oldat viszkozitása,  $T$  a hőmérséklete,  $k$  a Boltzmann-féle állandó,  $\sigma$  a gömbalakúnak tekintett gerjesztett molekula sugara,  $N'$  a millimolokban lévő molekulák száma,  $\nu$  a  $V$  térfogatú aktív szférában lévő kioltó részecskék számának középértéke. Az e formulával kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a diffúziós elmozdulásnak a kis viszkozitású vizes oldatoknál szerepe van az energiavándorlásban, teljesen megnyugtató kvantitatív értelmezéshez azonban további beható vizsgálatokra van szükség.

5. A kioltott viszkozus oldatok fluoreszcenciája polarizációs fokának mérése alapján megvizsgáltuk a Ferris-Ljovsin formula érvényesülését. Azt tapasztaltuk, hogy a  $T/\eta_v \cdot \tau$

függvényében felrajzolt  $1/p$ -értékek a görbe kezdeti szakaszán közelítőleg egyenesen fekszenek. Ennek az egyenesnek az iránytangenséből a  $V$  kioltási térfogatot, ill. tengelymetszetéből az oldatok határpolarizációját határoztuk meg. Azt tapasztaltuk, hogy a  $V$  térfogatok a viszkózitás növekedésével csökkennek. Ezt a jelenséget úgy értelmeztük, hogy  $V$  azt a hidrátburokkal együtt értendő átlagos moltérfogatot jelenti, amely a gerjesztés pillanatában áll fenn.

6. Azt tapasztaltuk, hogy a vizsgált viszkózus keverékoldatainknál jól teljesül az abszorpciós együtthatók közötti

$$k(\lambda) = k_A(\lambda) + k_L(\lambda)$$

additív összefüggés, amely azt igazolja, hogy a donor és az akceptor molekulák között kémiai jellegű kölcsönhatás nem lép fel.

Az ismerttetett eredmények azt mutatják, hogy a kioltási és a polarizációs jelenségek tanulmányozása kioltott viszkózus oldatok esetén nem tekinthető lezártnak. Méréseink kiegészítésével (pl. abszolút hatékok, csillapodási idő mérésével) érdekes lenne megvizsgálni a keverékoldatok emissziós szinképeire vonatkozó Ketskeméty-Dombi-féle formula teljesülését, továbbá az abszorpciós és lumineszcencia-szinképek közötti kapcsolatokat is. Az energiavándorlás

jelenségének további (klorofill-kinin, klorofill-karotin  
stb.) rendszereken való tanulmányozása alapján nyílnék  
mód a kritikus távoledégekkel kapcsolatos anomáliák okának  
megállapítására.



Ez az értekezés a József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézetében készült. A szerző ezen a helyen is köszönetét fejezi ki Dr. BUDO ÁGOSTON akadémikus egyetemi tanárnak, az intézet igazgatójának, hogy lehetővé tette a vizsgálatok lefolytatását és a vizsgálatok során állandóan érdeklődést tanúsított.

Köszönetet mond a szerző Dr. SZALAY LÁSZLÓ egyetemi tanárnak, a fizikai tudományok doktorának azért a sokoldalú és értékes segítségért, amelyet a vizsgálatok során felmerült kísérleti és elméleti problémák megoldásához nyújtott.

Köszönet illeti Dr. KETSKEMÉTY ISTVÁN egyetemi tanárt, a fizikai tudományok doktorát a disszertáció átnézésékor adott hasznos tanácsaiért.

Köszönettel tartozunk a technikai, illetve adminisztrációs munkatársaknak az értekezés formai kivitelezése alkalmával végzett gondos és lelkiismeretes munkájukért, különösen BARNÁNS, FÜLDI MARGIT laboránsnak a méréseknél kifejtett hasznos közreműködéséért, valamint a bizottságok pontos elvégzéséért.

Irodalom

- /1/ Buda, A.: *Magy. Fiz. Folyóirat* 2, 269 (1961).
- /2/ Ketekevény, I.: Az oldatok fluoreszcenciájának fizikai alapjai különös tekintettel a fluoreszcencia jellemzők meghatározására és az ezek közötti kapcsolatokra, Doktori értekezés, Szeged (1963).
- /3/ Förster, Th.: *Fluoreszenz Organischer Verbindungen* (Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951).
- /4/ Jablonski, A.: *Acta Phys. Polon.* 13, 175 (1954).
- /5/ Jablonski, A.: *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Phys. Astron.* 6, 663 (1958).
- /6/ Bogarski, G.: *Acta Phys. Polon.* 19, 631 (1960).
- /7/ Dombi J.: Lumineszkáló keveréköldatokban lejátszódó energiatadási folyamatokról, Kandidátusi értekezés, Szeged (1967).
- /8/ Kallmann, H., H. Furst: *Liquid scintillation counting* (1958).
- /9/ Bagdaszarian, H.C., A.L. Muler: *Opt i Szpekt.* 18, 990 (1965).
- /10/ Clayton, R.K.: *Molecular Physics in Photosynthesis* Blais-dell Publ. Co. (1965).
- /11/ Duysens, L.N.M.: Ph.D. Thesis, University of Utrecht (1952);  
Duysens, L.N.M.: *Progr. Biophys. J.* 1 73 (1954).
- /12/ Fittelson, J.: *J. Chem. Phys.* 44, 1497 (1966).
- /13/ Ljovain, V.L., Sz.I. Vavilov: *Zs. Phys.* 48, 397 (1928).

- /14/ Vavilov, Sz.I.: Zs. Phys. 53, 665 (1929).
- /15/ Frank, I.M., Sz.I. Vavilov: Zs. Phys. 69, 100 (1931).
- /16/ Vavilov, Sz.I.: Acta Phys. Polon. Sci. 5, 417 (1936).
- /17/ Szveanyikov, B.J.: Acta Phys. Chem. USzSzSzR. 3, 257 (1935).
- /18/ Szveanyikov, B.J.: Acta Phys. Chem. USzSzSzR. 4, 453 (1936).
- /19/ Szöllősy L.: Oldatok fotolumineszcenciájának idegen anyagokkal való kioltásáról, Kandidátusi értekezés, Szeged (1962).
- /20/ Hevesi J.: Vizsgálás festékkoldatok fotolumineszcenciájának kioltása idegen anyagokkal, Kandidátusi értekezés, Szeged (1965).
- /21/ Bálint E.: Kis viszkositású festékkoldatok fotolumineszcenciájának kioltása szerves és szervetlen kioltó anyagokkal, Egyetemi doktori értekezés Szeged (1967).
- /22/ Förster, Th.: Z. Naturforsch. 4a, 321 (1949).
- /23/ Förster, Th.: Z. Elektrochem. 53, 93 (1949).
- /24/ Galanyin, M.D.: Zs. Exp. Teor. Fiz. 28, 485 (1955).
- /25/ Latt, S.A., H.T. Cheung, and E.R. Blant: J. Am. Chem. Soc. 87, 995 (1965).
- /26/ Drexhage, K.H., M.M. Zwick, and H. Kuhn: Ber. Bunsenges Phys. Chem. 67, 62 (1963).
- /27/ Bowen, E.J. and R. Livingston: J. Am. Chem. Soc. 76, 6300 (1954).
- /28/ Weinreb, A.: J. Chem. Phys. 35, 91 (1961).

- /29/ Melhuish, W.H.: *J. Phys. Chem.* 67, 1681 (1963).
- /30/ Bojarski, G.: *Acta Phys. Polon.* 30, 169 (1966).
- /31/ Hevesi, J.: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 10, 59 (1962)
- /32/ Weigert, F.: *Verh. dtseh. phys. Ges.* 23, 100 (1920).
- /33/ Ljovsin, V.L.: *Z. Phys.* 26, 278 (1924).
- /34/ Vavilov, Sz.I., V. L. Ljovsin: *Z. Phys.* 16, 135 (1923).
- /35/ Ferrin, F.: *Acta Phys. Polon.* 5, 335 (1936).
- /36/ Jablonski, A.: *Bull. Acad. Polon.* 8, 259 (1961).
- /37/ Gáti, L., L. Szalay: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 4,  
90 (1958).
- /38/ Memming, R.: *Z. Phys. Chem.* 28, 169 (1961).
- /39/ Szalay L.: Vizsgálatok az oldatok fluoreszcenciájának polarizációjáról, Doktori értekezés, Szeged (1964).
- /40/ Vize, L.: *Acta Phys. et Chem. Szeged* (megjelenőben).
- /41/ Jablonski, A.: *Acta Phys. Polon.* 26, 427 (1964).
- /42/ Lisicki, E.: *Bull. Acad. Polon.* 8, 665 (1963).
- /43/ Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma:  
*Acta Phys. et Chem. Szeged* 7, 88 (1962).
- /44/ Hevesi, J., L. Kozma: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, 8,  
103 (1962).
- /45/ Ketskeméty, I., L. Szalay; Z. Várkonyi: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 11, 15 (1965).
- /46/ Vavilov, Sz.I., A.N. Szevesenko: *Dokl. Akad. Nauk SzSzSzR.*  
3, 274 (1936).
- /47/ Szevesenko, A.N.: *Trudi GOI* 14, 65 (1941).

- /48/ Ljovsin, V.L.: Folyékony és szilárd oldatok fotolumi-  
neszcenciája, Akadémiai Kiadó, Budapest (1956).
- /49/ Mátrai T.: Gyakorlati spektroszkópia, Műszaki Könyv-  
kiadó, Budapest (1963).
- /50/ Budó, Á., I. Ketskeméty: J. Chem. Phys. 25, 595 (1956);  
Acta Phys. Hung. 7, 207 (1957).
- /51/ Budó, Á., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung. 14, 167 (1962).
- /52/ Vize, L.: Személyes közlés.
- /53/ Strickler, S.J., R.A. Berg: J. Chem. Phys. 37, 814 (1962).
- /54/ Ketskeméty, I.: Z. Naturforschg. 17a, 666 (1962).
- /55/ Ketskeméty, I.: Acta Phys. Hung. 10, 429 (1959).
- /56/ Szalay, L., L. Kozma: Acta Phys. Hung. 20, 389 (1966).
- /57/ Szvesnyikov, B.Ja., P.I. Kudrjasov, L.A. Lumerova:  
Opt. i Szpektr. 9, 203 (1960).
- /58/ Weinreb, A.: J. Chem. Phys. 35, 91 (1961).
- /59/ Eriksen, E.L.: Phys. Norvegica 2, 189 (1967).
- /60/ Bojarski, C.: Ann. Phys. 12, 253 (1963).
- /61/ Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 25, 179 (1964).
- /62/ Szalay, L., B. Sárkány: Acta Phys. et Chem. Szeged  
9, 23 (1962).
- /63/ Bojarski, C.: Preprints of International Conference  
on Luminescence Budapest, 1966. B. p. 16.
- /64/ Hevesi, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, 16 (1962).

