

VIZSGÁLATOK A FOTOLUMINESZKÁLÓ FESTÉKEK ABSZORPCIÓS
ÉS POLARIZÁCIÓS SPEKTRUMAI KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSRE
VONATKOZÓLAG

Különös tekintettel a kérdés kvantummechanikai
tárgyalásának lehetőségeire és a vibrációs át-
menetek tanulmányozására

Doktori értekezés

Marek Nándor
okl. vegyész

Szeged,
1960.



Diss. B 348



Tartalomjegyzék

Bevezetés	1 oldal
AZ ABSZORPCIÓS ÉS POLARIZÁCIÓS SPEKTRUMMAL KAPCSOLATOS EDDIGI ELMÉLETEK ÉS KVANTUMMECHA- NIKAI MÓDSZEREK RÖVID ÁTTEKINTÉSE	
I. A fényabszorpció és annak kvantummechanikai alapjai	4 "
1. Az abszorpciós spektrum keletkezése . .	4 "
2. A fényabszorpció értelmezésének rövid történeti áttekintése	9 "
3. A metallikus modell, mint kvantummecha- nikai közelítő módszer ismertetése . .	10 "
4. Modell vegyületek abszorpciós spektruma változásának értelmezése a metallikus modellel	15 "
a/ Szimmetrikus polimethinek.	17 "
b/ Unszimmetrikus polimethinek.	19 "
c/ Polimethinek aza származékai	23 "
II. A polarizációs spektrum és kvantummecha- nikai tárgyalása	29 "
1. A lumineszcencia fény polárossága . . .	29 "
2. A polarizációs spektrum	30 "
3. A polarizációs spektrum metallikus modell segítségével való tárgyalása	34 "
A TOVÁBBFEJLESZTETT ELMÉLET ÉS A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE	
III. A valódi polarizációs spektrum számítás utján való meghatározása két, η_1 és η_2 viszkozitású, oldattal nyert értéksorozat- ból	46 "

IV. Kísérleti eredmények	53 oldal	
1. Anyagok kiválasztása és az oldatok koncentrációinak megválasztása	53	"
2. Mérési módszerek ismertetése	61	"
a/ Abszorpciós és emissziós spektrumok	61	"
b/ Polarizációs spektrum	62	"
c/ A polarizációs spektrum mérési pon- tosságára vonatkozó megfontolások .	65	"
3. Az abszorpciós és polarizációs spektrum rövidhullámu szakaszainak ismertetése és értelmezése	68	"
4. A polarizációs spektrum kvantummechanikai tárgyalásának lehetőségei	78	"
5. Az abszorpciós spektrum hosszuhullámu sávja szerkezetének kialakulása és pola- rizáció foka	82	"
6. A polarizációs spektrum vibrációs szer- kezetének ismertetése és az abból levon- ható következtetések	88	"

Összefoglalás

Irodalom

Bevezetés

Az anyag szerkezetére vonatkozó ismereteink éppen az utóbbi években jelentős mértékben bővültek. Ismerjük az atomokat, sőt bizonyos jelenségekből egyértelműen számolhatunk az atomokat felépítő részecskék létezésével. A velük kapcsolatos jelenségeket jól tudjuk magyarázni is, olyannyira, hogy az atomokban az anyag eddig oszthatatlannak hitt parányi alkotórészeiben rejlő hatalmas energiát nemcsak felszabadítani, hanem azt megfelelő körülmények között felhasználni is tudjuk.

Igaz ugyan, hogy az atomok megismerésében hatalmas lépéseket tett a tudomány előre, de ez nem jelenti azt, hogy a nagyobb részecskékre, molekulákra, molekuláris aggregátumokra vonatkozó ismereteinket teljesnek mondhatnánk. Még mindig újabb és újabb elméleti meggondolásokra, modernebb kísérleti technikára és lehetőség szerint új vizsgálati módszerek bevezetésére van szükség. Ez az igény mindaddig jelentkezni fog, míg a molekuláris folyamatok értelmezésére egy egységes és többé-kevésbé könnyen kezelhető képet nem sikerül kialakítani. Az ilyen átfogó szemlélet kialakításához elengedhetetlenül szükséges hatalmas adathalmaz részben már rendelkezésünkre áll, és a kép egyes részleteit már élesen ki is rajzolód-
nak ugyan, de még nem minden esetben illeszthető bele a teljes egészbe. Éppen ezért szeretnénk ezuttal is rámutatni a problémák több oldalról való megvilágításának

fontosságára, és ezért szeretnénk az eddig még csaknem teljesmértékben a fenomenológiai vizsgálatok tárgyát képező polarizációs spektrumokat is mint egy újabb szerkezetkutatói módszert, az itt tárgyalandó előnyei miatt, a kétségtelenül meglévő hiányosságai ellenére is, mint alkalmas módszert bemutatni.

A polarizációs spektrumok részletes ismertetésére a későbbiek során még sor fog ugyan kerülni, de bevezetőül már most meg kell említeni azt az abszorpció spektrumokkal meglévő szoros kapcsolatot, melyet már az első pillanatban is észrevehetünk, ha ugyanazon anyag fenti két görbáját egymásmellett vizsgáljuk. Az emittált lumineszcencia fény polarizációs fokának a gerjesztő fény hullámhosszával olyan módon való változása, hogy az emittáló molekula elektrongerjesztési spektrumának egyes sávjai mentén konstans, de különböző sávok esetében más és más értéket mutat, a fenti feltételezés feltétlen jogosultságát támasztja alá. Kissé talán közelebbről vizsgálva a kérdést, a polarizációs spektrum különböző polarizációs fok értékei és az abszorpció sávok helyzete együttesen a fényelnyelés mechanizmusáról is többet tud mondani, mint azt később látni fogjuk.

Jelen vizsgálataink célja az volt, hogy a kvantummechanika valamelyik közelítő módszerével - pl a metallikus modellel, mint aránylag egyszerű módszerrel - meghatározott elektronátmenethez tartozó hullámhossz helyességét a probléma természetéhez képest megbízható kísérleti adatokkal is igazolni tudjuk. Ilyen módon mind elméleti, mind pedig kísérleti szempontból ellenőrzött és alátámasztott adatokkal az organikus molekulák szerkezetére és energiaviszonyaira a valóságot jobban megközelítő felvilágosítást kívántunk nyerni. A polarizációs spektrumok ilyen értelemben való felhasználá-

sa igen alkalmasnak látszott. Idevonatkozó korábbi vizsgálataink ugyanis azt mutatták, hogy amennyiben vizsgálati módszereinket sikerülne még továbbfejleszteni, úgy a polarizációs spektrumok egy-egy elektron-oszcillátor gerjesztésének frekvenciatartományát, még átfedés esetén is jobban jeleznék, mint a megfelelő abszorpciós spektrumok.

A későbbiek megértése érdekében szükségesnek látszik néhány, a fényabszorpcióra, emisszióra, továbbá az emittált fény polarizációs viszonyaira vonatkozó alapvető kérdés részletesebb tárgyalása. Ezért a következő fejezetekben ezen kérdéscsoport irodalmi összefoglalását fogjuk adni. Az értekezés második felében pedig az elméleti és kísérleti eredményeink ismertetésére térünk át.

AZ ABSZORPCIÓS ÉS POLARIZÁCIÓS SPEKTRUMMAL KAPCSOLATOS
EDDIGI ELMÉLETEK ÉS KVANTUMMECHANIKAI MÓDSZEREK RÖVID
ÁTTEKINTÉSE

I. A fényabszorpció és annak kvantummechanikai alapjai

1. Az abszorpciós spektrum keletkezése

Egy test felületéhez érkező fény, mint ismeretes, visszaverődhet, elnyelődhet, vagy keresztülhaladhat az illető testen,

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad \text{I.1.}$$

Ha $I_R \gg I_A + I_T$, akkor a test nagyrészt visszaveri a fényt /de olyan fényt, amely karakterisztikus az illető anyagra/, ha $I_T \gg I_R + I_A$, akkor azt mondjuk, hogy a test az illető hullámhosszu fényre nézve átlátszó, ha $I_A \gg I_R + I_T$, akkor az illető test a fényt elnyeli.

Ezen határesetek mellett természetesen közti jelenségek is vannak, amelyek most bennünket is közelebb-ről érdekelnek, pl ha a fény egy homogen abszorbeáló közeghez érkezik, akkor abból keresztülhaladás után, bizonyos mértékben gyengítve lép ki [1]. Ezen jelenséget LAMBERT törvénye írja le, mely szerint a ∂d vastagságú igen vékony rétegen való áthaladás közben elszenvedett fénygyengítés arányos a felületelemre eső fény I intenzitásával:

$$-\frac{\partial I}{\partial d} = \kappa \cdot I \quad \text{ill.} \quad \frac{\partial I}{I} = \kappa \cdot \partial d \quad \text{I.2.}$$

Ezen egyenletben κ arányossági tényező, ez annak a valószínűségét adja meg, amellyel a közeg a fénykvantumokat elnyeli. Ezen utóbbi egyenletet, mely a d rétegvastagságnak csak a ∂d szakaszára érvényes, 0 és d határok között elvégzett integrálással a teljes rétegvastagságra kiterjeszthetjük, és akkor a következő alakban írható fel:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \kappa \cdot d \quad \text{I.3.}$$

ahol I_0 a beeső /gyengítetlen/fény intenzitása, I pedig a d rétegvastagságon való áthaladás utáni fényintenzitás, κ az extinkciós modulus. További megfontolásokra van szükség, ha oldott anyag fényelnyelését kívánjuk vizsgálni. Erre vonatkozóan a BEER törvény nyújt felvilágosítást, eszerint az extinkciós moduluszt az oldott anyag koncentrációjának és egy konstansnak a szorzataként kell előállítani

$$\kappa = k \cdot c ,$$

ezen egyenlet felhasználásával az I.3. egyenlet:

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot d ; \quad \text{I.4.}$$

tizes alapu logaritmusra áttérve pedig

$$\log \frac{I_0}{I} = 0,4343 \cdot k \cdot c \cdot d = \varepsilon \cdot c \cdot d = E \quad \text{I.5.}$$

alakban írható fel. Ebből kitűnik, hogy a fénygyengítés /abszorpció/ a rétegvastagságtól is és a koncentrációtól

is függ. Ezen egyenletben szereplő ϵ egy, a koncentrációtól független, csak a külső körülményektől /hőmérséklet, hullámhossz, stb/ függő, az anyagra jellemző állandó. Ha a koncentrációt mol/lit -ben, a rétegvastagságot pedig cm-ben adjuk meg, akkor ϵ -t moláris dekadikus extinkciós koefficiensnek nevezzük. Hullámhosszról-hullámhosszra meghatározva ϵ értékét - a BEER-LAMBERT törvény érvényessége esetén - az anyagra jellemző érték-sorozatot kapunk, melyet megfelelő módon ábrázolva, az u.n. abszorpciós spektrumot nyerjük.

Az ϵ használatával kapcsolatban azonban egy megjegyzést kell tennünk, ami egyúttal a BEER-törvény érvényességi tartományát is meg fogja határozni. Azt kell ugyanis megjegyezni, hogy a BEER-törvényben szereplő ϵ koncentrációfüggetlensége tulajdonképpen csak igen híg oldatok esetében teljesül / $c < 10^{-2}$ mol/lit esetében 0,01 %/. A diszperzió elmélet szerint ugyanis nem ϵ , hanem

$$A = \frac{n}{n^2 + 2} \quad \text{I.6.}$$

lesz konstans minden koncentráció esetén. Ez be is látható, ha tudjuk, hogy $n > 1$ esetben $\frac{n}{n^2 + 2}$ emelkedő koncentrációval csökken, míg a megfelelő ϵ pedig nő. A fenti koncentráció határ felett tehát csak akkor tudunk jellemző értékeket kapni, ha az illető oldott anyag törésmutatóját a hullámhossz függvényeként ismerjük.

Igaz ugyan, hogy ϵ -nak a koncentráció változásával való egyidejű változása az abszorpciós spektrumban nem hoz létre jelentős változást, de a jelenségek mélyebb értelmezése csak pontos mérési adatok birtokában lehetséges, éppen ezért igyekezni kell a fenti koncentrációhatárt betartani.

Ezen kérdéssel kapcsolatban fel kell hívni a figyelmet arra is, hogy nagyon sok esetben az oldatok hidrogénion-koncentrációjának megváltoztatása érdekében bevitt idegen anyagok hatására bekövetkező spektrumbeli változások - az oldószerhatáson kívül - nagyon sok esetben az oldat törésmutatójának megváltozásával függnek össze. Vannak azonban olyan jelenségek, melyeket az előbbieken alapján nem lehet magyarázni. Nem pusztán koncentrációfüggésről van ilyenkor szó, hanem a jelenség egyéb körülményekre vezethető vissza. Ezeket a jelenségeket a BEER-törvénytől való látszólagos és valódi eltérés alapján két csoportba oszthatjuk.

A BEER-törvény látszólagos érvénytelenségéről akkor beszélünk, ha az oldatok koncentrációjának megváltoztatásával kémiai változás is bekövetkezik. Leggyakoribb eset az, amikor az anyag disszociációs fokában áll be változás, vagy asszociáció lép fel, esetleg az oldószerrel való kölcsönhatással kell számolnunk.

Ha pl az oldatban lejátszódó folyamatok kapcsán a disszociálatlan molekulák és a disszociáció során ke-

letkező egyik ion abszorpciójával, de különböző abszorpciójával kell számolnunk, akkor hullámhosszanként az

$$E = \epsilon_A \cdot \alpha \cdot c \cdot d + \epsilon_{HA} / 1 - \alpha / \cdot c \cdot d \quad \text{I.7.}$$

alapján kaphatjuk meg az együttes extinkciót. Ha az AB molekulából keletkező A és B ionok a vizsgált spektrumtartományban nem abszorbeálódnak, akkor az extinkciót az előbbiek alapján az

$$E = \epsilon_{AB} / 1 - \alpha / \cdot c \cdot d \quad \text{I.8.}$$

adja. Ezen egyenletek arra mutatnak pl, hogy az u.n. látszólagos eltérést számítással korrigálni lehet, és a BEER-törvény ismét érvényesnek bizonyul. Ezen két utóbbi egyenlet még az oldott anyag disszociációs konstansának és disszociáció fokának meghatározására is módot nyújt.

A BEER-törvénytől való valóságos eltérésnek, tehát annak a jelenségnek, amikor az ϵ értéke csak a koncentrációtól függ, a mélyebb oka abban keresendő, hogy az abszorbeáló molekulák elektronkonfigurációja, mely a gerjesztés szempontjából lényeges, a környező molekulák hatására változást szenved. A sóhiba /sóhatás/ néven ismert jelenség is - mely az abszorpciós sávok eltolódásában és intenzitásuk változásában jelentkezik - ezzel magyarázható. Az ilyen spektrumokat az illető anyagra vonatkozó molekulaszervezeti megfontolásokra nem lehet felhasználni.

2. A fényabszorpció értelmezésének rövid történeti áttekintése

A fényabszorpció mechanizmusának értelmezésére a klasszikus fizika módszereivel nem kerülhetett sor, és pedig nem a matematikai apparátus elégtelensége miatt, hanem mert a szemlélet nem volt helyes, amelyből kiindultak. Az atomfizikát ezen látszólagos holtpontján egy, az eddigiektől merőben különböző, más szemléleten alapuló elmélet segítette keresztül. Ezen új atomelméletet SCHRÖDINGER és HEISENBERG egymástól függetlenül, különböző úton, a hullámmechanika, illetve a kvantummechanika megalkotásával építette ki. Anélkül, hogy ezen - a fizika történetében valóban új fejezetet nyitó - elméletnek atomi rendszerekre való alkalmazását részletesen bemutatnánk, csak egy rövid megjegyzés formájában szeretnénk utalni arra, hogy a BOHR-féle modell minden hiányosságát kiküszöbölve, a jelenségek, illetve a felmerült problémák értelmezhetők lettek.

A hullámmechanika nemcsak az atomok leírásában segített, de az atomokból felépített molekulákat is közelebb hozta a kutatókhoz. A kémiai kötést - a molekulák belső összetartó erejét - egységes szemlélet alapján értelmezte. Működött bizonyos stereo-kémiai következtetések levonására, a kettőskötések, konjugált kettőskötések, valamint az aromás kötés problémáját sikerrel tárgyalta,

ezzel a kémiai kutatásnak jelentős segítséget és biztos utmutatást nyújtva. Bármennyire is érdekes lenne, és a téma egységes tárgyalása meg is kívánná a fenti problémák részletesebb ismertetését, de mivel ez pillanatnyilag nem közvetlen feladatunk, csak vizsgálataink szempontjából lényeges eredményeket fogjuk tárgyalni.

A fényelnyelésnek /energiaelnyelésnek/ a hullámhossz-szerinti változása a molekulában található kémiai kötések gerjesztésével, illetve az ehhez felhasznált elektronok energiaállapotában létrejövő változással magyarázható. Ezzel tulajdonképpen rá is mutattunk a SCHRÖDINGER-féle hullámmechanika és az abszorpció, illetve emissziós spektroszkópia kölcsönösen kiegészítő voltára. Tekintettel arra, hogy vizsgálatainkat az organikus festékek optikai tulajdonságainak további felderítésére kívánjuk végezni, a heteropoláros, homöpoláros és fémes kötések közül a homöpoláros kötés kvantummechanikájával kívánunk foglalkozni.

3. A metallikus modell mint kvantummechanikai közelítő módszer ismertetése

A metallikus modell [2], mely már nem is annyira a kémiai kötések leírására, hanem ezen kötések fénykvantumokkal való gerjesztésének értelmezésére, pontosabban ennek segítségével a konjugált kettőskötéseket tartalmazó

molekulák szerkezetének közelebbi megismerésére alkalmas, a π elektronok viszonylag nagyobb mozgékonyságának egységes elmélet alapján való tárgyalásával, egy az eddigieknél jóval könnyebben kezelhető, az elektronok molekulapályáinak kvantummechanikai közelítő számításának módszerét szolgáltatja.

Az elmélet taglalásánál az említett típusú organikus molekulákban előforduló konjugált kettős-kötési rendszer tulajdonságait kell megvizsgálnunk. Egy ilyen molekulában a C-C kötés távolsága bármely két szén atom között a nem konjugációban mért egyes és kettős kötések atomtávolságai közé esik. Ebből arra lehet következtetni, hogy a molekula σ elektronjainak lokalizáltsága mellett a π elektronok a σ kötések által meghatározott lánc mentén többé-kevésbé szabadon mozognak. Ezt a szabadságot a pozitív atommagok és a negatív σ elektronok eredő COULOMB-féle erőtere befolyásolja. Az általánosan elfogadott elképzelés szerint jó közelítésben azt mondhatjuk, hogy a molekula váza körül egy olyan π elektronfelhő alakul ki, amely az xy sík hosszában - melyben a molekula fekszik - a molekulát ezen sík alatt is és felett is körülveszi. Ezen állapotra alkalmazva a kvantummechanikai dobozmodellt, számításokat tudunk végezni a molekula alap, illetve gerjesztett állapotának energiatartalmára, ebből pedig a megfelelő elektronátmenetekhez tartozó abszorpciós sávok helyzetét tudjuk jó közelítés-

ben meghatározni.

Meggondolásainkat - mint azt KUHN [2] is tette - az eddigieknek a szimmetrikus cyanin festékekre való alkalmazásával fejtjük ki. Ebben az esetben a láncban résztvevő C atomok egy-egy, míg a két N atom együttesen két elektront küld a közös elektronfelhőbe. A résztvevő elektronok számát az

$$N = Z + 1 \quad \text{I.9.}$$

egyenlet adja meg, ahol Z a rezonanciában résztvevő atomok számát jelenti, ezt a láncban lévő kettős kötések számával, j-vel

$$Z = 2j + 5 \quad \text{I.10.}$$

alakban írhatjuk fel. Az az uthossz, L, amelyen a töltés-rezonanciának végig kell futni az atomok távolságával, l-el, jellemezhető, tehát:

$$L = (Z + 1)l. \quad \text{I.11.}$$

Ha ezen az úton az elektronfelhő egy kiragadott elektronját végigvisszük /legalábbis elméletben/, azt tapasztalhatjuk, hogy az elektron potenciális energiája a lánc mentén csökken, illetve nő aszerint, hogy közeledünk egy C vagy N atomhoz, vagy attól távolodunk. A lánc két végén pedig az elektron potenciális energiája igen erősen megnő. Mivel a két határon felvett végtelennek tekinthető értékhez képest a láncban belüli potenciális energia-ingadozás elhanyagolhatónak tekinthető, a könnyebben kezelhetőség érdekében a fonal mentén állandó potenciál-

értéket tételezünk fel és kikötjük, hogy az elektron csak a fonal mentén haladhat. Ezzel a tulajdonképpeni háromdimenziós elektroneloszlást egydimenziós modellel helyettesítettük.

A kiválasztott π elektron ψ hullámfüggvényét a SCHRÖDINGER egyenlet alapján határozhatjuk meg:

$$\frac{d^2 \psi}{ds^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(s)] \psi = 0, \quad \text{I.12.}$$

ahol a modell szerint a határfeltételek

$$V=0 \text{ esetben } 0 < s < L$$

$$V=\infty \quad " \quad s > L \quad s < 0.$$

Ilyen potenciálgörbe esetén ezen egyenletnek csak akkor vannak stacionárius megoldásai, ha E -nek bizonyos meghatározott értékeket tulajdonítunk. A számításokból az adódik, hogy a lehetséges energia értékekre

$$E_k = \frac{h^2}{8mL^2} k^2 \quad (k = 1, 2, \dots) \quad \text{I.13.}$$

érvényes; az E_k -hoz tartozó ψ_k hullámfüggvény

$$\psi_k = \frac{2}{L} \sin \frac{\pi s}{L} k \quad \text{I.14.}$$

alaku lesz.

N számú π elektron esetén - mivel minden elektron-nivón két elektron van antiparallel spinnel - az $\frac{N}{2}$ energiaállapot lesz az energiában legszegényebb, tehát a legstabilisabb. Ezen állapotban egy olyan elektron energiája, amely a legmagasabb, két elektronnal elfoglalt nivón van:

$$E_{\frac{N}{2}} = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{N}{2}\right)^2 . \quad \text{I.15.}$$

A hosszú hullámú abszorpciós sáv területén a fényabszorpciót a legmagasabb betöltött elektronnivón lévő két elektron egyikének a legközelebbi üres nivóra való átugrása kíséri. A többi átmenet, energia tartalma szerint, rendre hozzárendelhető a spektrum sávjaihoz. Az első üres nivón az elektron összenergiája

$$E_{\frac{N}{2}+1} = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{N}{2}+1\right)^2 . \quad \text{I.16.}$$

Az előzőek alapján az első /hosszu hullámú/ sávnál az elektronátmenethez tartozó energiakülönbség az

$$E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} = \frac{h^2}{8mL^2} \left[\left(\frac{N}{2}+1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 \right] \quad \text{I.17.}$$

$$\Delta E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} (N+1)$$

egyenlettel adható meg.

Ha ν_1 -el jelöljük az ezen maximumhoz tartozó frekvencia-értéket, akkor ΔE_1 -el a következő összefüggést állíthatjuk fel:

$$\nu_1 = \frac{\Delta E_1}{h} ; \quad \text{I.18.}$$

ezt a hullámhossz alábbi egyenletébe helyettesítve

$$\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1} = \frac{hc}{\Delta E_1} .$$

Ebbe viszont ΔE_1 -nek az I.17. egyenletben megadott értékét helyettesítve, kapjuk az első maximum hullámhossz értékét:

$$\lambda_1 = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{L^2}{N+1} \quad \text{I.19.}$$

Az egyenletben szereplő L értékét az ezen gondolatser elején szereplő - N -re és L -re vonatkozó - I.9., I.11. egyenlet felhasználásával

$$L = N \cdot l \quad \text{I.20.}$$

értékkel helyettesíthetjük, az I.20 értéket az I.19-be helyettesítve kapjuk a

$$\lambda_1 = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{N^2 \cdot l^2}{N+1} \quad \text{I.21.}$$

egyenletet. Ebbe az egyenletbe viszont N értékét helyettesítjük be, az N -re és Z -re vonatkozó, I.9, I.10. egyenlet segítségével, akkor

$$\lambda_1 = \frac{8mcl^2}{h} \cdot \frac{(2j+6)^2}{2j+7} \quad \text{I.22.}$$

Ebben az egyenletben szereplő értékek vagy konstansok, vagy a molekula jellemző adatai / j a kettős kötések száma, l pedig két szomszédos atom távolsága/.

4. Modell vegyületek abszorpciós spektruma változásának értelmezése a metallikus modellel.

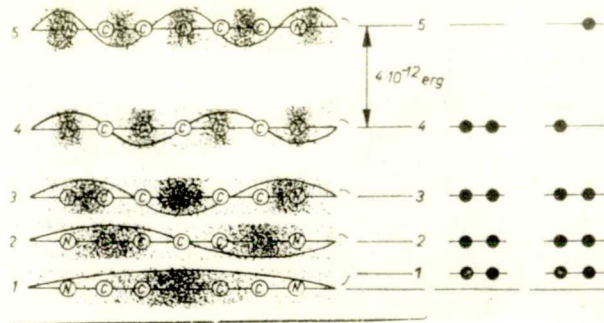
Az elméleti megfontolások levezetéséhez szükséges néhány szempont előrebocsájtása után, a későbbiek megér-

téséhez szükségesnek látszik a módszer kissé részletesebb tárgyalása. Három példán, a szimmetrikus és unszimmetrikus polimethineken, továbbá ezek a származékain be fogjuk mutatni, hogy a molekuláknak látszólag csekély megváltoztatása is az abszorpciós spektrumban jól észlelhető változást okoz, és hogy ezen változásnak kvantummechanikai értelmezését is lehet adni. Ezen körülmény fontosságával kapcsolatban az értekezés második felében még meg fogjuk tenni észrevételeinket.

A huszas években a kémiai szerkezetkutatás egyik empirikus eredményeként megállapítást nyert, hogy egy festék annál hosszabb hullámu fényt nyel el, minél kiterjedtebb a mezomér rendszer és minél teljesebb a mezo-méria [3]. Ezt egyrészt arra a tapasztalati tényre alapították, hogy minél hosszabb konjugált kettős kötési rendszert vizsgáltak, az első abszorpciós sáv annál inkább a hosszú hullámok felé tolódott el; másrészt ez az eltolódás a kettős kötések számával csak akkor mutatott lineáris összefüggést, ha a két mezomér határalak azonos valószínűséggel írta le a molekulát /szimmetrikus polimethinek/, míg ellenkező esetben /nem szimmetrikus polimethin/, mikor az egyik határalak nagyobb valószínűséggel keletkezik, az abszorpciós maximumok a kettős kötések számának növelésével egyre kisebb mértékben tolódnak a hosszú hullámok felé /konvergenciát mutatnak/. A poliének esetében ez a konvergencia még erősebb. Ezen kísérleti eredmények

értelmezésére alkalmazta H. KUHN a SOMMERFELD [4] által a fémekre kidolgozott elektrongáz modell /metallikus modell/ továbbfejlesztett formáját.

a/ A szimmetrikus polimethin, azaz a zavartalan elektrongáz gerjesztésének kvantitatív értelmezésére az előbbiekben már utaltunk. Az elektronrendszert leíró SCHRÖDINGER egyenlet megköveteli, hogy az elektronok jól definiált energiaállapotokban forduljanak elő, az egyes energiaállapotokhoz tartozó sajátfüggvények viszont meghatározzák az elektronhullám alakját. Mint az I. 1. ábrából is látható, az energiában legszegényebb legalsó nivóhoz egyetlen csomóponttal rendelkező hullám tartozik,

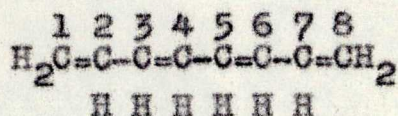


I. 1. ábra

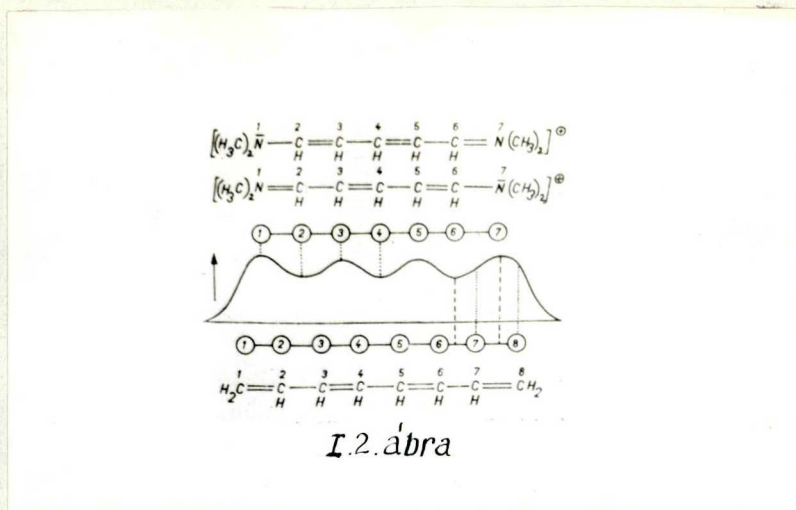
melynek maximuma a molekula közepénél van [5]. A két negatív töltésű elektroncsomóhely a második nivóhoz rendelhető és így tovább. A Pauli-elv szerint egyidőben legfeljebb csak két elektron rendelkezhet azonos alakú hul-

lámfüggvényel /illetve írható le azonos hullámfüggvény-
nyel/, ezért bár alapállapotban az energiában legszegé-
nyebb nívón kellene elhelyezni az elektronokat, nyolc π
elektron esetében az alsó négy nívó lesz foglalt. A mo-
lekula képét ezen állapotok szuperpozíciója fogja szol-
gáltatni. Az ötödik, hatodik, stb. üres nívókra csak ger-
jesztett állapotban kerül elektron. A gerjesztéshez szük-
séges, illetve egy-egy energianívóhoz tartozó energia-
értéket mint már láttuk, azon egyszerűsítő feltevással
számíthatjuk, hogy a potenciális energia a molekulán be-
lül a lánc teljes hosszában konstans. Ha a vizsgált fes-
ték oldatát fényenergiával sugározzuk be és a kiválasz-
tott hullámhossz-tartományban valamelyik elektronátmenet
pl. a $4 \rightarrow 5$ átmenet gerjesztéséhez megfelelő energia meg-
van, a molekula gerjesztett állapotba kerül. Mivel szá-
mitásainkból már előre tudhatjuk, hogy a $4 \rightarrow 5$ átmenethez
 $4 \cdot 10^{-12}$ erg. szükséges, és ezt az energiát az ibolyafény-
nyel való besugárzásakor közölhetjük a molekulával, az
ibolya spektrumtartományban várható az első abszorpciós
sáv. Az oldatnak pedig sárgászöldnek kell lennie, mivel
az oldatok az elnyelt fény komplementer színét mutatják.
Noha az elektrongerjesztési energia egy aránylag éles ab-
szorpciós vonalnak felelne meg, az egyidejűleg megválto-
zó rezgési és rotációs állapot miatt a megfelelő helyen
egy abszorpciós sáv fog jelentkezni.

b/ Az unszimmetrikus poliének és polimethin esetében a kvantummechanikai kép teljesen hasonló mint a szimmetrikus polimethin esetében. Ha az oktatetraént vizsgáljuk mint poliént,



láthatjuk, hogy négy kettős kötés van benne, nyolc π elektronnal, mint a szimmetrikus esetben, itt azonban a lánc az előbbi hét helyett nyolc tagból áll. Az előbbi esethez hasonlóan, itt is felrajzolhatjuk az egyes energianívókhoz tartozó töltésseloszlást, illetve a négy nívó szuperpozíciójaként előállítható teljes töltésfelhő töltésseloszlását.



Rögtön szembetűnik, hogy a töltéssűrűség nem azonos minden C-C kötés mentén. Az 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 szénatomok között maximumot, míg a 2-3, 4-5, 6-7 szén között minimumot mutat. Ez magyarázatául szolgálhat a lokalizált

konjugált kettős kötési rendszernek. Míg ha a hét tagból álló láncot szemléljük, azt láthatjuk, hogy minden C-C kötéshez a töltéselozzlás azonos értéke rendelhető. Ez utóbbi tény viszont a mezomér rendszerben a kettős és egyes kötések kölcsönös egymásbaolvadását magyarázza.

A poliének megváltozott elrendeződése egy megváltozott COULOMB-teret is létesít maga körül, ez pedig természetesen az energianívók eltolódását is maga után vonja [6]. A lánc mentén a potenciális energia változása sinus-görcbére emlékeztető; ha ezt egy teljesen szimmetrikus függvénnyel helyettesíthetjük, melynek amplitudóját ha V_0 -al jelöljük, továbbá ha

$$L = \left(j + \frac{1}{2}\right) \cdot (l_1 + l_2) \quad l_1 = \text{C-C kötés táv}$$
$$K = 2j \quad l_2 = \text{C=C "}$$

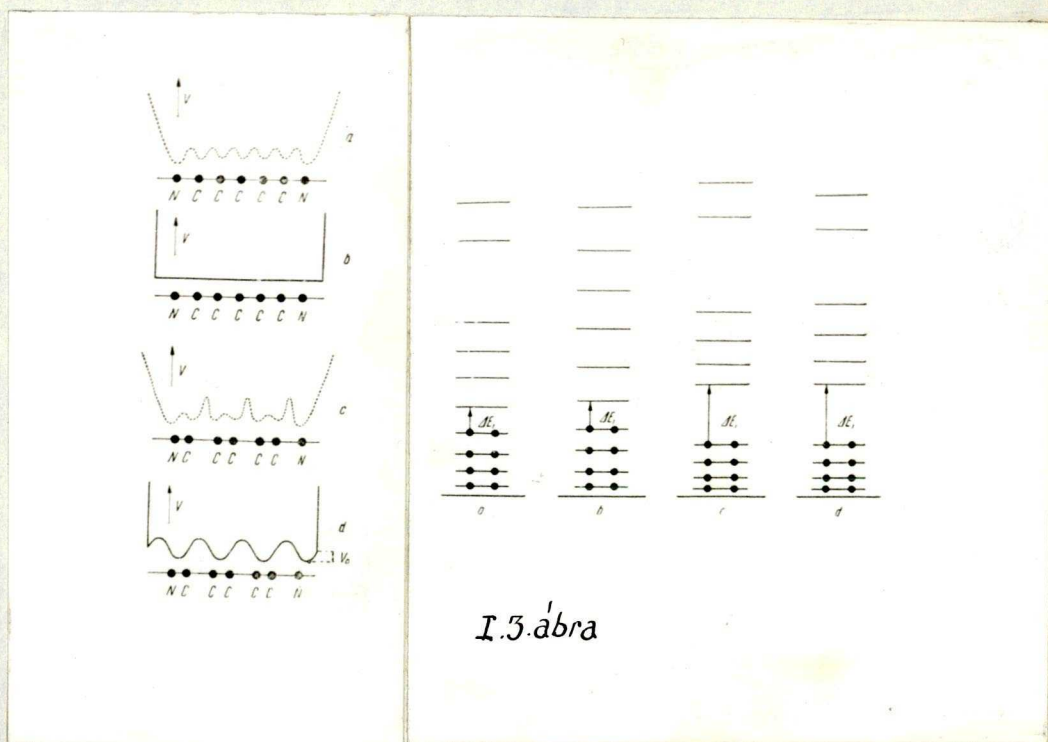
akkor

$$\lambda_1 = \frac{1,23 \cdot 10^4}{18,8 \frac{1}{2j+1} + V_0 \cdot 1 - \frac{1}{2j}} \quad \text{I.23.}$$

egyenletet írhatjuk fel, ami sajnos nem ad kielégítő eredményt.

Ha egy lépéssel még tovább visszük a problémát és a polién egyik végére egy auxochrom csoportot kapcsolunk, a lánc kettős kötési rendszere megváltozik, úgyhogy valamivel gyengébb mint kettős kötés, és valamivel erősebb mint kettős kötés jellegű C-C kötések váltakoznak egymásután /1. az I.3. ábrát/. Ez a kötési rendszer a

szimmetrikus polimethinhez képest egy zavarást jelent. Ennek következtében a periodusonként egy-egy C atomot magábfoglaló sinus formájú potenciális energiaváltozás egy kisebb és egy nagyobb amplitudóval rendelkező egymásután következő maximum periódikus változásába megy át, mely csak minden második atom után kerül azonos fázisba. Ennek következtében a szimmetrikus polimethineknél előforduló energiasávok a megfelelő unszimmetrikus polimethineknél két újabb energiasávra hasad fel. Unszimmetrikus polimethin alapállapotában tehát az első energiasáv be van töltve, míg a többi sávok üresek. A hosszú hullámu abszorpciós sáv azáltal jön létre, hogy az első energiasáv legmagasabb betöltött nivójáról egy elektron átugrik a második sáv legalacsonyabb nivójára. Mivel ezen két nivó távolsága nagyobb mint az egy szabad elektrongáz esetében, így ilyen módon nem tárgyalható.



I.3. ábra

Közelítő feltevésként bevezethetjük, hogy a lánc mentén a potenciális energiaváltozás sinus-alaku függvény-nyel írható le. Amint az a I.3. ábra c-, d-részeinek összehasonlításából kitűnik, az energia-nivőrendszerben ez lényeges eltolódást nem okoz. Továbbá a láncmenti potenciális energiaváltozás a kép szerint olyan, hogy két egymásután következő C atom között minimummal rendelkezik /fokozott kettőskötés-jelleg/, míg a következő C atompár között maximumot mutat /csökkent kettőskötési jelleg/. Mint a szimmetrikus polimethinénél, úgy itt is feltesz- szük, hogy a potenciális energia a lánc két végén a vég- telenbe növekszik. Ilyen körülmények között a MORSE-féle [7] számítási mód jó közelítést ad ΔE_1 -re

$$\Delta E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} (N+1) + V_0 \left(1 - \frac{1}{N}\right), \quad \text{I.24.}$$

ahol ΔE_1 az első energiasáv legfelső betöltött nivója és a második sáv legalsó üres nivója közötti átmenethez tartozó energiaérték, L továbbra is a lánc hosszát, N a π elektronok számát jelenti. Az egyenletben szereplő V_0 érték a sinusosan változó potenciális energia amplitudó- ja; ez tulajdonképpen a polimethin láncunszimmetriájá- nak mértékeként tekinthető / $V_0=0$ esetben az egyenlet az előzőekben megadott szimmetrikus molekulára megadott e- gyenletbe megy át/.

A $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$ alapján a hosszuhullámu abszorpciós sáv hullámhosszára a

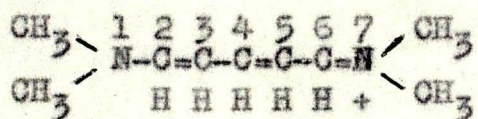
$$\lambda_1 = \frac{1}{\frac{V_0}{hc} \left(1 - \frac{1}{N}\right) + \frac{h}{8mc} \frac{N+1}{L^2}} \quad \text{I.25.}$$

egyenlet adódik, amelyben N és L értékét a kettős kötések számával kifejezhetjük, $L = (2j+2)l$ $N = 2j+2$, továbbá h , c , m értékeit is behelyettesítjük, így kapjuk a

$$\lambda_1 = \frac{1,23 \cdot 10^4}{19,3 \frac{2j+3}{(2j+2)^2} + V_0 \left(1 - \frac{1}{2j+2}\right)} \quad \text{I.26.}$$

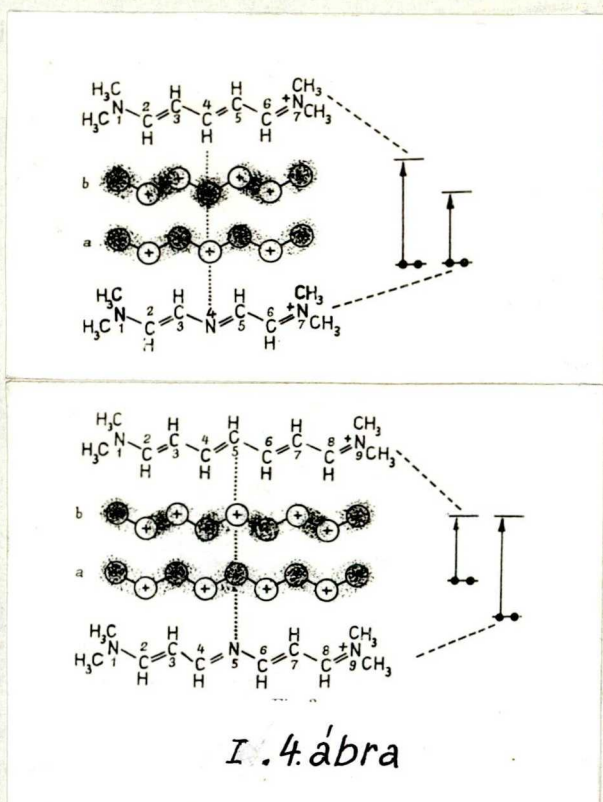
alakú egyenletet. Ezzel már jól megérthető, illetve magyarázható az unszimmetrikus polimethinek hosszuhullámu abszorpciós sávja maximum helyének a kettős kötések számának növekedésekor tapasztalható konvergens eltolódása. A $\Delta \lambda_{j,j+1}$ érték növekvő j -érték esetén csökken, és ez a csökkenés annál kifejezettebb lesz, minél nagyobb V_0 -értéke, tehát minél nagyobb az unszimmetriája a molekulának.

c/ Az eddigi modell-feltételek megtartása mellett a polimethinek aza származékainak viselkedését vizsgáljuk meg [8], azaz azt az esetet, amikor a tulajdonképpeni polimethin-láncba az egyik CH csoport helyett egy N atomot építünk be



A fenti képlettel rendelkező szimmetrikus polimethin nyolc szabad π elektronja, mint ezt már az előzőekben lát-

tuk, az alsó négy elektron nivót tölti be. A legfelső elektron nivó esetében négy, míg az első gerjesztett állapotban öt töltési csomóponttal rendelkezik az elektronrendszer /1. az 1.1. ábrát/. Ha ezen csomópontok eloszlását jobban megvizsgáljuk, azt láthatjuk, hogy alapállapotban a 4. C atom környezetében a töltés eloszlásának minimuma van, míg az első gerjesztett állapotban a lánc ugyanezen helyén töltésmaximum van. Ezen CH csoportnak N-el való kicserélése az alapállapot energiatartalmában nem fog változást okozni, a gerjesztett nivó azonban a N atom /elektron-szegényebb/ elektronegatívabb volta miatt a COULOMB-energiában mutatkozó nyereség miatt alacsonyabban fog elhelyezkedni. Ennek megfelelően az abszorpciós sáv a hosszabb hullámok felé fog eltolódni.



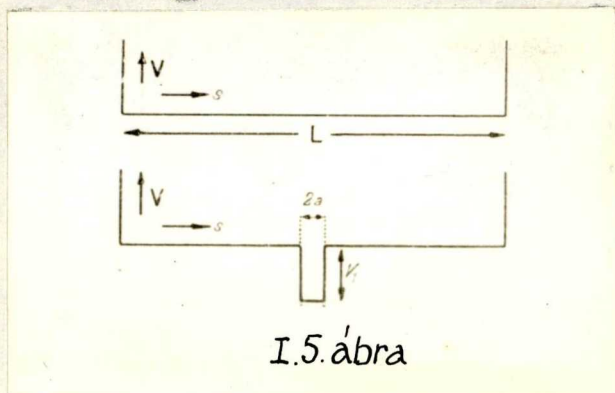
Egy kettős kötéssel többet tartalmazó lánc esetére végigvive az előbbi gondolat-sort, és felrajzolva a töltés-eloszlást is, láthatjuk, hogy ebben az esetben az öt csomópontes állapot lesz az alapállapot, a hat töltésmaximummal rendelkező nivó pedig a gerjesztett állapot. Mivel a kilenc

atomon szimmetrikusan helyezkedik el az σ , illetve hat maximum, az alapállapotban a N atom π -elektronfelhőbe lesz burkolva, míg az energiában gazdagabb állapotban töltésmaximum lesz körülötte. Ez az alap energianívó stabilizálódását /alacsonyabb energiaértékhez való rendelését/, míg a gerjesztett szint változatlanul maradását eredményezi; végeredményben a két szint távolodott egymástól, így az abszorpciós sáv a nagyobb energiájú rövidebb hullámok felé tolódik el.

Általánosságban azt mondhatjuk, hogy egy szimmetrikus polimethin esetében a centrális CH csoportnak N-el való kicserélése az abszorpciós sávnak a hosszuhullámok felé való eltolódását eredményezi, ha j páratlan, míg ha j páros szám, akkor a rövidebb hullámok felé való eltolódás következik be.

A nitrogén, azaz a hetero atom zavaró hatásának figyelembevételére több kvantitatív közelítő módszer kínálkozik; mindegyiknél azonban közös képből indulunk ki. A szimmetrikus polimethinek abszorpciójának értelmezésénél a potenciális energiát a lánc mentén konstansnak, a két végén pedig a végtelenbe emelkedőnek tételeztük fel. Az aza származékoknál, melyeket a polimethinekből gondoljuk leszármaztatottnak, a fenti modell-feltételeket átvehetjük azzal a különbséggel, hogy a hetero atom környezetében a potenciális energia más értékét kell felvennünk. A cik-cak lánc hosszát, mint eddig is, L-el je-

löljük, és s -el a lánc mentén mérve valamely pont távolságát a lánc kezdőpontjától. A zavaró hetero atom a lánc felezőpontján az $s = \frac{L}{2}$ távolságon található, így az $s=0$, és az $s = \frac{L}{2} - a$ között, továbbá $s = \frac{L}{2} + a$ között szintén konstans, de alacsonyabb $-V_1$ értékkel rendelkezik. A modellben szereplő a értéket a C-N kötéstávolság felével, $a = 0,7 \cdot 10^{-8}$



I.5. ábra

cm-el adhatjuk meg, V_1 -re pedig közelítés szerint az $5,6 \cdot 10^{-12}$ erg.-et kapjuk.

Ezen modellfeltevés szerint egy elektron hullámfüggvénye a SCHRÖDINGER-

egyenletből adódik:

$$\frac{d^2 \psi}{ds^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V(s)) \psi = 0, \quad \text{I.27.}$$

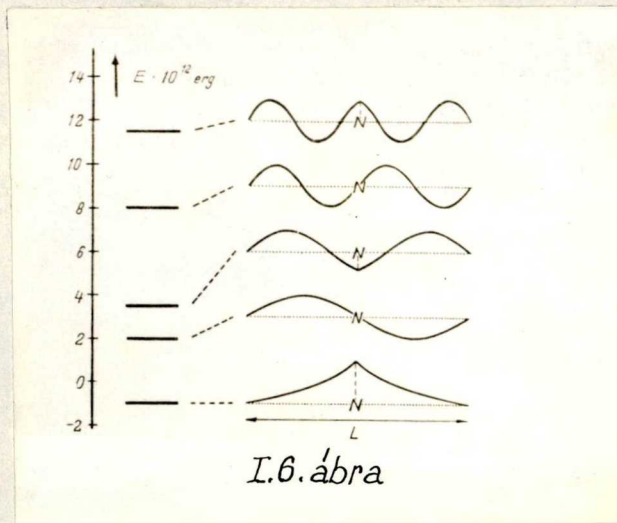
a határfeltételek érvényessége esetében

$$\begin{aligned} V &= 0 && \text{ha } 0 \leq s \leq \frac{L}{2} - a \\ V &= -V_1 && \text{ha } \frac{L}{2} - a < s < \frac{L}{2} + a \\ V &= && \text{ha } s > L \text{ és } s < 0 \end{aligned}$$

a három szakaszra az egyenletet megoldva, nyerjük a megfelelő energia- és hullámhossz-értékeket.

A számításokat meghatározott esetben $L = 11 \cdot 10^{-8}$ cm, $V = 2,2$ elvégezve, a legstabilisabb energianívókra és a hozzájuk tartozó hullámfüggvényekre az ábrán látható eredmények nyerhetők. Látható tehát, hogy az egyes ener-

gíanívókhoz tartozó állapotok váltakozva szimmetrikus és antiszimmetrikus hullámfüggvényekkel írhatók le. Ezek szerint egy olyan molekula esetében, melynél a π elektronfel-



I.6. ábra

hő nyolc elektront tartalmaz, ennek megfelelően az alsó négy energianívója foglalt, az első abszorpciós sáv megjelenését egy antiszimmetrikus állapotból, szimmetrikus állapotba való át-

menet kíséri. Ennek megfelelően a k -ik ($\frac{N}{2}$ -ik) nivó energiaértékét az

$$E_{A, \nu=k} = \frac{h^2}{8mL^2} (2k)^2 \quad \text{I.28.}$$

egyenlet, míg a $k+1$ -ik $\frac{N}{2}-1$ nivó energiaértékét az

$$E_{S, \nu=k+1} = \frac{h^2}{8mL^2} (2k+1)^2 - \frac{4V_1 a}{L} \left(k - \frac{j+1}{2} ; j \text{ páros} \right) \quad \text{I.29.}$$

egyenlet adja. A hosszú hullámú sáv maximumának hullámhosszát az

$$\frac{1}{\lambda_1^k} = \frac{E_{S, k+1} - E_{A, k}}{h \cdot c} = \frac{h}{8mL^2} (4k+1) - \frac{4V_1 a}{Lhc} \quad \text{I.30.}$$

összefüggés adja meg.

Ha az átmenet szimmetrikus hullámfüggvényű nivóról egy antiszimmetrikus nivóra történik /páros számú kettős-kötés esetén/, a megfelelő energiaértékek

$$E_{S, \nu=k+1} = \frac{h^2}{8mL^2} (2k^2+1) - \frac{4V_1 a}{L} \left(k^2 - \frac{1}{2}; j \text{ páros} \right) \quad \text{I.31.}$$

$$E_{A, \nu=k^2+1} = \frac{h^2}{8mL^2} (2k^2+2)^2 \quad \text{I.32.}$$

felhasználásával az első abszorpciós sáv maximumának hullámhosszára az

$$\frac{1}{\lambda_1^*} = \frac{h}{8mcL^2} (4k^2+3) + \frac{4V_1 a}{Lhc} \quad \text{I.33.}$$

összefüggést kapjuk.

A páratlan és páros számú kettős kötést tartalmazó molekulák esetére kapott I.30 és I.33. egyenletben az első tag a megfelelő szimmetrikus polimethin első abszorpciós sávja hullámhosszának reciprok értéke. Tehát

$$\frac{1}{\lambda_1^*} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{4V_1 a}{Lhc} \quad \text{I.34.}$$

$$\frac{1}{\lambda_1^*} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{4V_1 a}{Lhc} \quad \text{I.35.}$$

Ezen két egyenletből az aza származékokra vonatkozó, fejtegetéseink elején a sávok eltolódására megállapított kvalitatív összefüggés kvantitatív bizonyítását olvashatjuk ki.

II. A polarizációs spektrum és kvantummechanikai tárgyalása

1. A lumineszcencia fény polárossága

A lineárisan poláros vagy természetes fénnel be-sugárzott lumineszcenciára képes anyag olyan I intenzi-tású fényt emittál, melynek I intenzitása két egymásra merőleges fényvektorral rendelkező sugár intenzitásának összegére bontható. Egyik a maximális, másik a minimális amplitudójú rezgések irányába mutat, miközben a fény-su-gár irányára is merőlegesen helyezkedik el, tehát parci-álisan poláros fény. Mint általában a fénypolarizációt, ezt is a

$$P = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2 + a_2^2} \quad \text{II.1.}$$

egyenlettel írhatjuk le. Ez az összefüggés a poláros fény egymásra merőleges fényáram komponensei~~nek~~ különbségének és a teljes fényáram hányadosaként a sugárzás anizotro-piájának mértékét fejezi ki. Értéke nulla /ha $I_1 = I_2$ / vagy valamilyen pozitív szám /ha $I_1 > I_2$ /.

Gyakorlatban a kísérleti körülményeket úgy szokták megválasztani, hogy a gerjesztő poláros fény maximális

amplitudóju rezgéseinek irányába a fluoreszcencia fény maximális rezgési, míg a gerjesztő poláros fény minimális rezgési irányába a vizsgálandó fény minimális rezgési iránya mutasson. Az így definiált polarizációs fok a gerjesztő és gerjesztett fény rezgéseinek irány szerinti eloszlásában mutatkozó különbséget fejezi ki. Ilyen módon elképzelhető, hogy a P értéke negatív szám legyen /ha $I_1 < I_2$ /. akkor $P < 0$ /.

A polarizációs fok előbbi, a mélyebb értelmezést nélkülöző összefüggései mellett történtek próbálkozások a jelenség lényegét, okát is tárgyaló elméletek kialakítására, illetve kvantitatív összefüggések felállítására. Anélkül, hogy ezeket az elméleteket itt részleteiben tárgyalnánk, annyit szeretnénk csak a későbbiek érdekében megjegyezni, hogy ezen elméletek mindegyike abból a közös feltevésből indul ki, hogy az abszorbeáló és emittáló molekulához egy olyan oszcillátor, illetve oszcillátor-rendszer rendelhető, melynek energiafelvételét, illetve leadását a kvantummechanika megfelelő kikötései szabják meg.

2. A polarizációs spektrum

Az előzőekben definiált polarizációs foknak a gerjesztő fény hullámhosszával való változását először LJOVSIN [9] figyelte meg /1924/, a rhodamin B és magdalavörös-ön végzett mérései közben. A fluoreszcencia és rhodulinvörös

esetében nem tapasztalt változást. Nem sokkal ezután FRÖHLICH [10] ezen vizsgálatokat /1925/ szélesebb alapokra helyezve és szisztematikusan végezve, már sokkal kifejezettebb változásokat tapasztalt. Méréseit néhány fényszűrő alkalmazásával /monochromatikusnak egyáltalán nem mondható fényvel/ 680 μ -tól az ultraibolyáig végezte. Azon eredményein kívül, melyek a festék koncentrációjának, az oldószer viszkozitásának és az oldat hőmérsékletének a polarizációs fokra gyakorolt hatására vonatkoznak, szeretnénk kiemelni azt, hogy vizsgálataiból kitűnik a polarizációs foknak a gerjesztő fény hullámhosszától való kifejezett függése, sőt ma már azt is ki tudjuk olvasni belőle, hogy a hosszuhullámu abszorpciós sáv területén legnagyobb a p , és abból kilépve erősen változik. A kérdésnek nagy spektrum-tartományban való alapos vizsgálata VAVILOV [11] nevéhez fűződik /1929/. Kimutatta, hogy a p értéke a spektrum egyes területein csaknem változatlan, míg másutt igen erősen változik /egyes helyeken negatív értéket is felvéve/, egy-egy anyagra annak abszorpciós spektrumával csaknem azonos mértékben jellemző lefutásu görbét eredményez.

Magyarázatként feltételezte, hogy a teljesen anizotrop molekula fluorofor csoportja a tömegközéppont-hoz viszonyítva excentrikusan helyezkedik el, továbbá hogy egy bizonyos fénykvantum elnyelésekor a molekulá-

val közölt $\frac{h}{\lambda}$ impulzus hatására az egész molekula forgásba jön. Ha a vizsgált molekula a gerjesztőfényvel α szöget zár be a τ gerjesztési idő alatt $\frac{h}{\lambda} \tau \frac{d}{I} \sin \alpha$ körül jár körben. Felmerül a kérdés, hogy igen viszkozus oldatban létrejöhet-e ilyen forgás? Szolvát burokkal ellátott molekula esetében elképzelhető a fenti mozgás, tehát egy védő hüvely, amely a túl gyakori ütközéstől is megvédi a molekulát, biztosít egy bizonyos teret, melyen belül mozoghat az oszcillátor, de a nyílás-szög egy bizonyos határt természetesen nem léphet túl. A "védőhüvely" falánál mintegy visszaverődve, ismét egy közti állapotot foglal el, melyet már a hosszabb hullámoknál egyszer érintett. A jelenség ezen periodicitása magyarázni is látszott a polarizációs spektrumok abban az időben ismert lefutását.

Bár ez a kép τ -ra és a maximális elongációra elfogadható értéket eredményezett, mégsem volt kielégítő, mert JABLONSKI [12] szerint a sokkal kisebb viszkozitású oldatokban is megfigyelhető a p változása, noha az ilyen oldatokban feltételezhető termikus mozgás által létrehozott mozgásmennyiség sokkal nagyobb mint a beeső foton által okozott. Bár JABLONSKI az idézett munkájában a spektrumnak nem a legjellemzőbb szakaszát vizsgálta, és így csak kevéssé kifejező görbét kapott, mégis nagyon helyesen mutatott rá, hogy a polarizációs foknak ezen változását csak a molekulához rendelhető több, különbö-

zöképpen orientált anizotrop virtuális oszcillátor feltételezésével magyarázhatjuk meg.

Hasonló szemszögből vizsgálta a kérdést FEOFILOV [13] később megjelent dolgozataiban. Vizsgálatait igen széles spektrumtartományban és annak minden részén igen alaposan végezte /190-650 μm /. Polarizációs spektrumai már valóban jellemző lefutásuak, noha még távolról sem mutatják azt a pontosságot, amit ma már - a fluoreszcenciának és annak polarizáció fokára vonatkozó újabb eredmények birtokában - joggal elvárhatunk ezen görbéktől. Elvitathatatlanul nagy érdeme továbbá még a munkának, hogy a festékek igen nagy számánál /kb 60/ közvetlenül kimutatta a félreérthetetlen összefüggését az abszorpciós és polarizációs spektrumnak. Magukat a polarizációs spektrumokat vizsgálva megállapította, hogy hasonló lefutásuak, azaz a hosszú hullámu abszorpciós sáv területén csaknem változatlanok 350 μm környékén egy minimummal, míg 250 μm környékén ismét egy magasabb polarizációs fok mérhető, de mindig jó megegyezésben az illető anyag abszorpciós spektrumával. A polarizációs spektrumok finomabb szerkezetét vizsgálva a rhodamin B esetében bemutatja, hogy két, a molekula vibrációtól kiszélesedett és emiatt szuperpozíciós elhelyezkedést mutató sávhoz két egészen különböző /az egyik lehet akár negatív is/ polarizációs érték tartozhat, mivel a molekula vib-

rációja nem nagyon befolyásolja az elektromos dipolmomentum nagyságát, és ilyen módon lehetőség van két elektronátmenet különválasztására.

A hosszú hullámu abszorpciós sáv területén elnyelt fény, a molekulához megfelelően hozzárendelt lineáris dipoloszcillátor változásával leírható elektronállapotbeli változást okoz. Az energia emissziója egy másik, de az előbbi oszcillátorral azonos orientációjú oszcillátor közbejöttével következik be. A rövidebb hullámhosszu abszorpció további oszcillátorok segítségével történik, melyek a molekula alakjának megfelelően vannak irányítva. Az emisszió ez esetben a molekulához rendelhető egyetlen emissziós oszcillátor elektromos dipolmomentuma megváltozásának kíséretében következik be. Az egyetlen emissziós oszcillátornak a létezését az emissziós spektrumnak a gerjesztő fény hullámhosszától való függetlensége, és a tükörszimmetria létezése bizonyítja.

3. A polarizációs spektrum metallikus modell segítségével való tárgyalása

A jelenségek kvantummechanikai értelmezését először LAFITTE kísérelte meg kidolgozni [14]. Meggondolásainál FEOPILOV-nak az előbbieken ismerttetett eredményeiből, továbbá JABLONSKI-nak [15] a térbeli oszcillátorokra vonatkozó elképzeléseiből indult ki. Ezen utóbbi elméletből

kiderül, hogy a térbeli oszcillátorral mindenegyik molekulára külön-külön saját határpolarizációt kell számítaniuk /tehát nem a 0,5 értéket kell határpolarizációként kezelni/. Ez tulajdonképpen helyes és a számítások finomítását kellene hogy jelentse, mert ha egy oszcillátort rendelünk is egy molekulához, mely helyettesíti számításainkban magát a molekulát, az elméletnek mégis csak a molekula valódi vagy azt maximálisan megközelítő állapotát kell tükröznie. Éppen ezért, ha az organikus molekulák abszorpciójáért és emissziójáért a σ kötések mentén, tehát a molekula váza mentén elhelyezkedő π elektronokat tesszük felelőssé, és ha ezen π kötések nem mechanikusan, hanem a kvantummechanikai szemléletnek megfelelően töltéseloszlásként kezeljük, észre kell vennünk, hogy az elektronfelhőnek három, de legalább két dimenziója van. Az elméletnek p kiszámítására vonatkozó egyenletének

$$D_0 = \frac{2 \sum_i A_i^2 B_i^2 - \sum_{j,k} A_j^2 B_k^2}{4 \sum_i A_i^2 B_i^2 + 3 \sum_{j,k} A_j^2 B_k^2} \quad \text{II.2.}$$

azon határesetre felírt formája, /ahol A az abszorpciós és B az emissziós oszcillátorok amplitudóját jelenti/, mikor a térbeli oszcillátorok egy vagy két irányba mutató amplitudója zérussá válik, megegyezik a lineáris oszcillátor elképzelés által nyert 0,5-el és így a PERRIN-féle formula ismét érvényes lesz. Ilyen módon az

emittáló és abszorbeáló oszcillátorok egymáshoz viszonyított irányitottságára is azonos eredményt kapunk. Ezen utóbbi egyenlet két határesetéről talán érdemes külön is megemlíkezni, mikor $\alpha = 0$, akkor $p = 50\%$, ilyenkor az abszorbeáló és emittáló oszcillátor iránya egybeesik, ha $\alpha = 90^\circ$, akkor $p = -33,33\%$, ilyenkor az abszorbeáló és emittáló oszcillátor egymásra merőleges. A közti p értékek pedig a közti α értékeknek felelnek meg, és ilymódon a kísérleti p értékekből a különböző elektronátmenethez tartozó oszcillátoroknak az emissziós oszcillátorral bezárt szögét, térbeli irányitottságát számítani lehet. Az i -ik oszcillátorhoz tartozó szög

$$\alpha_i = \arcsin \sqrt{\frac{2-4p_i}{3-p_i}} \quad \text{II.3.}$$

Ezen eredményekre támaszkodva és a metallikus modell elképzelést, mint kvantummechanikai közelítő módszert alkalmazva, LAFITTE a következő gondolatmenet szerint kísérlete meg a polarizációs spektrum kvantummechanikai értelmezését adni.

A térbeli oszcillátorok elméletéből levezetett II.2., II.3. egyenletből kiderül, hogy a polarizáció fok az abszorpciós és emissziós, illetve csak az abszorpciós oszcillátorok xyz tengelyi vetületével, pontosabban ezen irányoknak megfelelő amplitudókkal jellemezhető. Ezen amplitudókat a következő megfontolások alapján számíthat-

juk. Ha a megfelelő elektronátmenetet az n és m állapot között képzeljük el, és M_x , M_y , M_z -vel jelöljük az irány szerinti átmeneti momentumokat, ψ_m , ψ_n -nek pedig az n -ik és m -ik állapot saját függvényét, akkor az

$$M_x = \int \psi_m \times \psi_n d\tau \quad \text{II.4.}$$

alakú egyenlettel számíthatjuk az átmeneti momentumot. Mint ismeretes, ezen egyenlet exakt megoldása nem lehetséges komplikáltabb molekulák esetében. A közelítő módszerek közül, a metallikus modell segítségével határozzuk meg az átmeneti momentumot. Feltételezzük - mint azt már a fényabszorpció elméleti tárgyalásánál az I. fejezetben részletesen tárgyaltuk - hogy a molekula vázát alkotó σ kötések mentén bizonyos irányokban kialakuló konjugált kettős kötései rendszert a "szabadon mozgó" π elektronok alkotják. Ezen π elektronok hullámfüggvénye a SCHRÖDINGER-egyenletből határozható meg. Az előzőekre hivatkozva, felírhatjuk, hogy az E_n energiaállapothoz

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi z}{L} \quad \text{II.5.}$$

alakú sajátfüggvény tartozik. Ezen egyenletben L a lánc hosszát z egy adott pont távolságát jelenti a kezdőponttól. Az m állapotra is egy ugyanilyen egyenletet írhatunk fel. Ezekután

$$M_x = \frac{2\sqrt{2}}{L} \sum_i \int x_i(z) \sin \frac{n\pi z}{L} \sin \frac{m\pi z}{L} dz \quad \text{II.6.}$$

alaku lesz a II.4. egyenlet, ahol az i index azt jelenti, hogy az integrálást a metallikus lánc minden utszakaszán el kell végezni, és ezen részintegrálok summáját venni. Ha alapállapotban minden energianívót két ekvivalens elektron tölt be, az átmeneti valószínűség kétszeres lesz, az átmeneti momentumot pedig $\sqrt{2}$ -vel kell szorozni. A két szög cosinusának különbségére vonatkozó ismert összefüggést alkalmazva,

$$M_x = \frac{\sqrt{2}}{L} \int x \left[\cos\left(\frac{m-n}{L} \pi z\right) - \cos\left(\frac{m+n}{L} \pi z\right) \right] dz$$

lesz az egyenlet alakja. Az integrálást elvégezve M_x -re, a következő összefüggést kapjuk:

$$M_x = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \sum_i \left(x \left[\frac{\sin \frac{m-n}{L} \pi z}{m-n} - \frac{\sin \frac{m+n}{L} \pi z}{m+n} \right] \right)_i + \frac{\sqrt{2}L}{\pi^2} \sum_i \frac{dx}{dz} \left(\frac{\cos \frac{m-n}{L} \pi z}{(m-n)^2} - \frac{\cos \frac{m+n}{L} \pi z}{(m+n)^2} \right)_i \quad \text{II.7}$$

Hasonló összefüggés írható fel M_y -ra is. Az $M_z=0$, mivel a vizsgált molekulák /trypaflavin, rhodamin B, fluoreszcein/ sík képződményeknek tekinthetők. Visszatérve az előbbi egyenletünk értelmezésére, meg kell jegyeznünk, hogy az i index a summa jel alatt azt jelenti, hogy a summázást minden utszakaszra el kell végezni; a zárójel alatti i pedig azt jelenti, hogy a zárójelben lévő primitív függvény határai az i utszakasz határai. Továbbá az első summázás eredménye nulla. Ez belátható, ha meggondoljuk, hogy pl. az első utszakasz végén felvett értéket a második szakasz-
nak ugyanezen pontra eső kezdeti szakaszához tartozó ugyan-

azon, de ellenkező előjelű értéke megsemmisíti, és ezt minden szakaszra elmondhatjuk, kivéve a lánc kezdeti és végpontjára, ahol $\xi = 0$ és $\xi = L$, azonban ezek a kiindulási feltételek miatt nullák.

Az amplitudók arányosak lévén az átmeneti momentummal, az $M_x: \frac{\sqrt{2L}}{\pi^2}$ $M_y: \frac{\sqrt{2L}}{\pi^2}$ összefüggések alapján az

$$A_x = \sum_i \frac{dx}{d\xi} (B)_i \quad A_y = \sum_i \frac{dy}{d\xi} (B)_i \quad \text{II.8.}$$

egyenletek írhatók fel, ahol

$$B = \frac{1}{(m-n)^2} \cos \frac{m-n}{L} \pi \xi - \frac{1}{(m+n)^2} \cos \frac{m+n}{L} \pi \xi \quad \text{II.9.}$$

Egy-egy utszakason belül a $\frac{dx}{d\xi}$ és $\frac{dy}{d\xi}$ érték állandó, míg a B a lánc egy-egy szakaszának elején és végén különböző értékeket vesz fel. A $(B)_i$ pedig az i-ik szakasz két végén felvett B értékek különbsége. Tehát míg az abszorpció maximum hullámhosszára megállapítottuk, hogy nem függ az elektronok által követett uttól, ezen összefüggés azt mutatja, hogy az oszcillátor amplitudója a kijelölt ut mentén szakaszról-szakaszra változik. Ennek ellenére az oszcillátorokat mint lineáris oszcillátort kezelhetjük. Ha ugyanis \vec{u}_i -vel jelöljük az i szakasz egységvektorát, $\vec{u}_i(B)_i$ alakú lesz a hozzátartozó vektor és végelemzésben az A_x és A_y amplitudók vektori összegét jelentő eredő vektor

$$\vec{U} = \sum \vec{u}_i(B)_i \quad \text{II.10.}$$

alaku lesz. Mivel ez a vektor a molekulához igen jól hozzá van rendelve, hiszen \vec{u}_i is és \underline{B} is a molekulának igen alapos jellemzője, megtehetjük azt, hogy a koordináta-rendszer tengelyeit most már úgy választjuk meg, hogy azok egyike pl. az oX éppen az \vec{U} irányába mutasson. Ebben az esetben

$$A_x = U \quad \text{és} \quad A_y = 0$$

Ez azt jelenti, hogy a probléma mint lineáris oszcillátor kezelhető. Tehát a JABLONSKI-féle térbeli elképzelésről ezen a ponton - a tengelyek megfelelő megválasztásával - lehetett az egyszerűbb tárgyalásmódra áttérni. A vizsgált molekulák esetében a szerkezeti képleteket felírva, négyféle pálya lett kijelölve, amelyen a kiragadott elektron rezgéseit végezheti. Meg kell jegyezni, hogy a képletben előforduló hetero atom /O,N/ is esetleg résztvehet a láncban, pl. az N-atom a külső elektronpárját beleadhatja a közös elektronfelhőbe, de ezeket az eseteket sajnos, nem vizsgálták. B értékét a molekula paramétereivel kifejezve

$$B = \frac{1}{(m-n)^2} \cos \frac{m-n}{10+\epsilon} k\pi - \frac{1}{(m+n)^2} \cos \frac{m+n}{10+\epsilon} k\pi, \quad \text{II.11.}$$

/ahol ϵ egy korrekciós faktor/. Látható, és számítással is igazolható, hogy B értéke kétféle lehet: 1/ páratlan átmenetek esetében / $m-n$ páratlan, de $m+n$ is/ $B_5=0$ és a többi érték erre nézve antiszimmetrikus; 2/ páros átmenetekre / $m-n$ páros, de $m+n$ is/ $B_5 \neq 0$ és a többi B érték szimmet-

rikus erre az értékre nézve.

Az első abszorpciós sáv területén gerjesztett fluoreszcencia fény polarizációs fokának számításánál, mivel a 10π elektronnal rendelkező fluoreszcencia metallikus lánc esetében az alapállapot $\frac{N}{2}$ legfelső szintjéről történik a gerjesztés az üres nívók $\frac{N}{2} + 1$ -ik szintjére, $n=5$, $m=6$ értékeket kell használni. A 12π elektronos /trypaflavin/ rendszer esetén hasonló megfontolások alapján $n=6$, $m=7$.

A B értékek és azok tulajdonságainak ismeretében, ha tudjuk a $\frac{dx}{d\xi}$ és $\frac{dy}{d\xi}$ értékeket, számítani tudjuk már az A_x és A_y -okat. A fenti, még hiányzó értékekre a koordináta-rendszerbe helyezett molekulán végzett egyszerű mértani megfontolások alapján nyert mind a négy pálya minden utszakaszát felölelő táblázatot találhatunk az idézett munkában. Ennek segítségével az első pálya A_x értékére következő összefüggések alapján nyerhetjük a megfelelő értéket.

$$A_x = \sum \frac{dx}{d\xi} (B)_i$$

$$A_x = \frac{\sqrt{3}}{2}(B_1-B_0) + 0(B_2-B_1) + \frac{\sqrt{3}}{2}(B_3-B_2) + \frac{\sqrt{3}}{2}(B_4-B_3) + \frac{\sqrt{3}}{2}(B_5-B_4) + \\ + \frac{\sqrt{3}}{2}(B_6-B_5) + \frac{\sqrt{3}}{2}(B_7-B_6) + \frac{\sqrt{3}}{2}(B_8-B_7) + 0(B_9-B_8) + \frac{\sqrt{3}}{2}(B_{10}-B_9)$$

$$A_x = \frac{\sqrt{3}}{2} \left[(B_1-B_0) + (B_3-B_2) + (B_4-B_3) + (B_5-B_4) + (B_6-B_5) + (B_7-B_6) + \right. \\ \left. + (B_8-B_7) + (B_{10}-B_9) \right]$$

$$A_x = \frac{\sqrt{3}}{2} \left[(B_1-B_0-B_2) + (B_8+B_{10}-B_9) \right]$$

mivel $B_0=B_{10}$

$$A_x = \sqrt{3}(-B_0+B_1-B_2)$$

$B_1=B_9$
 $B_2=B_8$ II.12.

Mivel a $\frac{dy}{d\xi}$ értékek az 5-ös helyzetre nézve szimmetrikusan ellentett előjelűek /azonos nagyságuk mellett/, az 1. pályán

$$A_y = 0 \quad \text{II.13.}$$

Az előzőhöz hasonló megfontolások alapján rendre a következő összefüggéseket kapjuk

$$\text{2. pálya} \quad A_x = \sqrt{3} (-B_0 + B_3 - B_4) \quad \text{II.14.}$$

$$A_y = 0$$

$$\text{3. pálya} \quad A_x = \frac{\sqrt{3}}{2} (-2B_0 + B_1 - B_2 + B_3 - B_4) \quad \text{II.15.}$$

$$A_y = 1,5 (B_1 - B_2 - B_3 + B_4)$$

$$\text{4. pálya} \quad A_x = \frac{\sqrt{3}}{2} (-2B_0 + B_1 - B_2 + B_3 - B_4) \quad \text{II.16.}$$

$$A_y = 1,5 (-B_1 + B_2 + B_3 - B_4)$$

Ezen egyenletek alapján a fluoreszcseinre, a rhodamin B-re, euchrizinre, trypaflavinra és akridinsárgára számított amplitudók közül a minket közelebbről érdeklő fluoreszcsein, trypaflavin értékeit ismertetjük.

II.1. táblázat

Fluorescein	pálya	1	2	3	4	
	A_x		-1,506	-1,159	-1,334	-1,334
A_y		0	0	-0,295	0,295	
Trypaflavin és Akridinsárga	pálya	1	2	3	4	
	A_x		-1,493	-1,223	-1,365	-1,365
	A_y		0	0	-0,198	0,198

Amint látható, az 1- és 2. pálya A_y értéke nulla, ez azt jelenti, hogy az oszcillátor teljesen az x tengely irányába mutat, míg a 3- és 4. pálya esetében A_y -nak meghatározott értéke van. Ebben az esetben az oszcillátoroknak y tengelyi vetülete is van, tehát az x tengellyel

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{A_y}{A_x} \quad \text{II.17.}$$

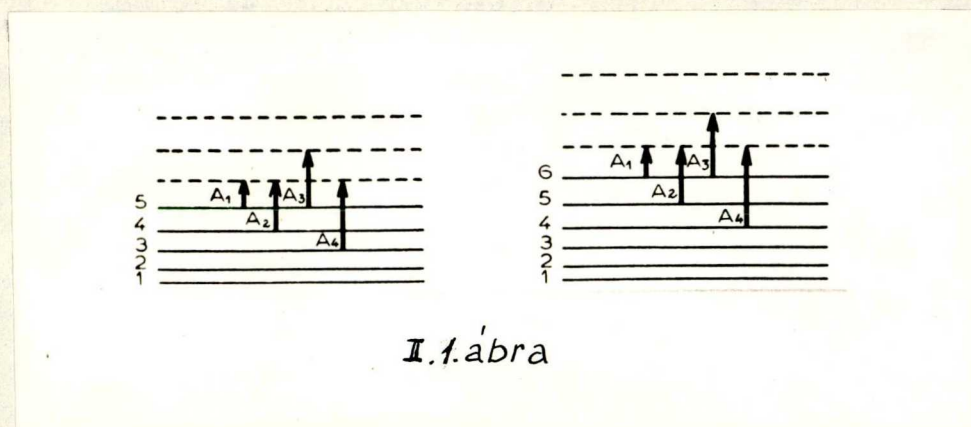
szöget zár be.

Az abszorpciós spektrum mindenegyres sávjának elektronátmenetéhez rendelhető polarizációs fok kiszámítását LAFFITTE megkísérelte az előzőekben már a hosszuhullámu sávra vonatkozóan ismertetett metallikus modell kiterjesztésével.

A hosszuhullámu abszorpciós sáv oszcillátorát A_1 -el, a többit, az ultraibolyába eső sávokét rendre A_2 , A_3 , A_4 -el jelölve meg kell jegyezni, hogy az energiakisugárzáshoz egyetlen dipolmomentum változás tartozik, mégpedig az A_1 oszcillátorral jellemezhető. A fluoreszcencia spektrális összetétele pedig nem függ a gerjesztő fény hullámhosszától. Az abszorbeáló és emittáló oszcillátor közötti szög ismeretében a FERRIN-féle formula alapján számítható a polarizációs fok.

Ha a fluoreszcein és rhodamin B - melyek 10, illetőleg 12 metallikus elektronnal rendelkező molekulák - példáját vizsgáljuk, az alábbi gondolatmenetet kell követnünk. A szóbanforgó 10, illetve 12 elektron az alsó

5-, illetve 6 elektronnívót tölti be. Az abszorpciós sávoknak megfelelő fényenergia hatására az ábrán látható



I.1. ábra

átmenetek jönnek létre. A hosszuhullámu abszorpciós sáv A_1 oszcillátorának az $5 \rightarrow 6$, illetve $6 \rightarrow 7$ átmenet felel meg. A következő, A_2 sávhoz a $4 \rightarrow 6$ átmenetet kell rendelni, mivel az $5 \rightarrow 7$ átmenethez nagyobb energia tartozik. Az A_3 -hoz ezek szerint az $5 \rightarrow 7$, illetve $6 \rightarrow 8$ átmenet, továbbá az A_4 -hez a $3 \rightarrow 6$, illetve $4 \rightarrow 7$ átmenet tartozik.

A fentiekből látható, hogy az A_1 és A_4 oszcillátorhoz páratlan, míg az A_2 és A_3 oszcillátorhoz páros átmenet tartozik. Az első két esetben a megfelelő A_x és A_y komponenseket az előzőekben már ismertetett egyenletekkel, míg az utóbbi esetben a hasonló meggondolások alapján felírható következő egyenletekkel számolhatjuk.

$$\begin{aligned}
 \text{1. pálya} \quad A_x &= 0 \\
 A_y &= -B_0 - B_1 + B_2 + 2B_2 - 2B_4 + B_5
 \end{aligned}
 \tag{II.18.}$$

2. pálya $A_x = 0$ II.19.

$$A_y = -B_0 + 2B_1 - 2B_2 - B_3 + B_4 + B_5$$

3. pálya $A_x = \frac{\sqrt{3}}{2} (-B_1 + B_2 + B_3 - B_4)$ II.20.

$$A_y = (B_5 - B_0) + 0,5 (B_1 - B_2 + B_3 - B_4)$$

4. pálya $A_x = \frac{\sqrt{3}}{2} (B_1 - B_2 - B_3 + B_4)$ II.21.

$$A_y = (B_5 - B_0) + 0,5 (B_1 - B_2 + B_3 - B_4)$$

Ezen A_x és A_y értékekből számított p és β értékekre vonatkozó észrevételeinket kísérleti eredményeink ismertetése kapcsán fogjuk megtenni /l. 78. oldal/.

A TOVÁBBFEJLESZTETT ELMÉLET ÉS A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK
ISMERTETÉSE

III. A valódi polarizációs spektrum számítás útján való meghatározása két, η_1 és η_2 viszkozitásu, oldattal nyert értéksorozatból

A $p_0(\lambda)$ -nak a különböző η -k és c koncentrációk mellett kapott $p(\lambda, c, \eta)$ polarizációs spektrumokból számítással történő meghatározásához a tapasztalatilag nyert SZVESNYIKOV-FEOPFILOV-féle

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{V\eta} \tau + Ac \quad \text{III.1.}$$

összefüggést vehetjük alapul, ahol $p_0 = p_0(\lambda)$, $p = p(\lambda, c, \eta)$, k a BOLTZMANN-féle állandó, T az abszolút hőmérséklet, V a fluoreszkáló molekula térfogata, η az oldat dinamikus viszkozitása, τ a fluoreszcencia csillapodási ideje, A egy az η -től és c -től független állandó és c a koncentráció /pl. mol/lit/ [17]. Ezen összefüggés - amely szerint a rotációs, illetve koncentrációs depolarizációt egy-egy csak az η -től, illetve csak a c -től függő taggal írjuk le - exaktul levezethető a koncentrációs depolarizáció VAVILOV-féle elméletéből [18], ha kikötjük, hogy a molekulák térbelileg szigorúan törvényszerű eloszlásban vannak. Így ha A -ra teljesül az

$$A = \text{const.} \cdot \frac{1}{p_0} \cdot \frac{3-p_0}{3} \quad \text{III.2.}$$

összefüggés, akkor

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{kT}{v\eta} \tau + ac \right) \quad \text{III.3.}$$

alakban írhatjuk fel a SZVESNYIKOV-FEOPILOV -féle egyenletet, ahol a az energiavándorlás valószínűségére jellemző, p -től független állandó. A VAVILOV-féle egyenlet szerint III.3. egyenlet csak olyan kis koncentrációkra érvényes, amelyeknél még nem lép fel koncentrációs kioltás. A III.3. érvényességére vonatkozóan meg kell jegyeznünk, hogy a molekulatávolságok statisztikus ingadozását figyelembevevő JABLONSKI-féle elmélet [19] szerint a c -re egy erősebb korlátozás áll, t.i. a kis koncentrációknál

$$\frac{1}{p_0'} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{1+2bc}{1+\frac{4}{3}bc} \quad \text{III.4.}$$

áll fenn, ahol $p_0' = \lim_{\eta \rightarrow \infty} p$ és b egy a c -től független állandó. A III.4. nagyon kis bc értékeknél az

$$\frac{1}{p_0'} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{2}{3}bc \right) \quad \text{III.5.}$$

alakba megy át és a III.3. egyenletet a III.4., illetve III.5-el összehasonlítva azt láthatjuk, hogy a III.3. szigoruan legfeljebb a $bc \ll 1$ esetben teljesül. Tehát bár a JABLONSKI-féle elmélet csak a végtelen nagy viszkozitásokra van kidolgozva, ennek alapján mégis azt a következtetést vonhatjuk le, hogy p -nek a $c \rightarrow 0$ való

extrapolációját a III.3. tapasztalati összefüggés alapján olyan kísérleti adatok alkalmazásával kell elvégezni, amelyek a III.5-ben megadott $bc \ll 1$ feltételnek eleget tesznek.

Kísérleti szempontból az látszik legkedvezőbbnek, ha a $p_0(\lambda)$ meghatározásánál egy olyan kis c koncentrációjú oldatot alkalmazunk, hogy a $p(\lambda, c, \eta)$ adott η mellett a hibahatáron belül megegyezzen a $p(\lambda, 0, \eta)$ -val. Így a $p^*(\lambda, \eta) = p(\lambda, 0, \eta)$ polarizációs fokot számítással csak az $\eta = \infty$ -re extrapoláljuk. Ez az extrapoláció a III.3. alapján - az $\frac{1}{p}$ és $\frac{1}{\eta}$ közti lineáris összefüggés miatt - elvileg nagyon egyszerű, de a különböző konkrét esetekben nehézségek léphetnek fel. Az említett linearitás és az III.1. és III.3. egyenlet ugyanis csak akkor érvényes, ha az III.1. által definiált p_0 érték független a viszkozitástól, azaz a

$$p_0(\lambda) = \lim_{\substack{\eta \rightarrow \infty \\ c \rightarrow 0}} p(\lambda, c, \eta) \quad \text{III.6.}$$

által meghatározott határértékkel azonos. Ebben az esetben a

$$p_0 = \lim_{\eta \rightarrow \infty} p^* = \lim_{c \rightarrow 0} p^* \quad \text{III.7.}$$

összefüggésnek kell érvényesnek lennie, miközben a jobb-oldalon álló határérték elvileg egy tisztán dinamikusan ható kioltó anyag alkalmazásával kísérletileg is meghatá-

rozható. A III.7. azonban elveszti érvényességét, ha az egyes abszorpciós sávok erős átfedésénél a viszkozitás növekedése /legtöbbször az oldat glicerín-koncentrációjának növelése által/ az egyes abszorpciós sávok alakjára és intenzitására különböző hatásokat fejt ki, és ezáltal $\lim_{\tau \rightarrow 0} p^*$ megváltozik. Egy ilyen fluoreszkáló anyagnál kézenfekvőnek látszik valódi polarizációs spektrumként nem a - csak nehéz extrapolálás után meghatározható - $p_0(\lambda)$ /lásd III.6./ függvényt, hanem a

$$P(\lambda, \eta) = \lim_{\tau \rightarrow 0} p^*(\lambda, \eta) \quad \text{III.8.}$$

függvényt tekinteni, amelyet számítással a PERRIN-LJOVSIN egyenlet alapján /III.1. egyenlet $c=0$ mellett/ a következőképpen lehet meghatározni.

A számításhoz felhasznált összefüggés meghatározásához az előzőekben már felírt

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p} \right) \frac{a}{\eta}$$

összefüggésből indulunk ki; majd azt az

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} \left(1 + \frac{a}{\eta} \right) - \frac{1}{\eta} \frac{a}{\eta}$$

alakba írjuk át. Átrendezve, az

$$\frac{1}{p_0} \left(1 + \frac{a}{\eta} \right) = \frac{1}{p} + \frac{1}{\eta} \frac{a}{\eta} \quad \text{III.9.}$$

egyenletet nyerjük, melyet $\frac{1}{p_0}$ -ra, illetve p_0 -ra oldunk meg:



$$p_0(\lambda) = P(\lambda, \eta) = p^*(\lambda, \eta) \frac{1 + \frac{a}{\eta}}{1 + \frac{1}{3} \frac{a}{\eta} p^*(\lambda, \eta)} ; \quad \text{III.10.}$$

az η viszkozitásu oldat $p^*(\lambda, \eta)$ polarizációs spektrumából tehát ezzel az összefüggéssel számíthatjuk ki a valódi polarizációs spektrumot. A III.10. egyenletben szereplő $a = \frac{kT}{v} \tau$ értéke - λ_1 gerjesztő hullámhossznál két η_1 és η_2 viszkozitásu oldat mért p_{11} és p_{12} értékeiből - meghatározható a következő módon. Mindkét oldalra felírjuk a FERRIN-LJOVSIN -féle összefüggést:

$$\frac{1}{p_{11}} - \frac{1}{p_{01}} = \left(\frac{1}{p_{01}} - \frac{1}{3} \right) a \frac{1}{\eta_1} ,$$

III.11.

$$\frac{1}{p_{12}} - \frac{1}{p_{01}} = \left(\frac{1}{p_{01}} - \frac{1}{3} \right) a \frac{1}{\eta_2} ;$$

az egyenletekben p_{01} a λ_1 hullámhosszu fényvel való gerjesztéshez tartozó határpolarizáció. Átrendezés után a következő egyenletet nyerjük:

$$\eta_1 \left(\frac{1}{p_{11}} - \frac{1}{p_{01}} \right) = \eta_2 \left(\frac{1}{p_{12}} - \frac{1}{p_{01}} \right) .$$

A kijelölt műveletet elvégezve és rendezve, kapjuk:

$$\frac{1}{p_{01}} (\eta_2 - \eta_1) = \frac{\eta_2}{p_{12}} - \frac{\eta_1}{p_{11}} ,$$

mely egyenletet p_{01} -re megoldva, a

$$p_{01} = \frac{(\eta_2 - \eta_1) p_{11} p_{12}}{\eta_2 p_{11} - \eta_1 p_{12}} \quad \text{III.12.}$$

alaku egyenletet nyerjük. Az így számított p_{oi} értéket a III.11. egyenlet valamelyikéből nyert

$$a = \frac{3(p_{oi} - p_{il})}{3 p_{il} - p_{oi} p_{il}} \eta_1 \quad \text{III.13.}$$

összefüggésbe helyettesítve kapjuk a keresett a értéket.

Ezek alapján tehát egy η viszkozitása oldószerben lévő fluoreszkáló anyag valódi polarizációs spektrumán a III.10. szerint számított $P(\lambda, \eta)$ függvényt értjük. Az így definiált polarizációs spektrum az viszkozitása oldódat abszorpciós spektrumával már összehasonlítható.

Amint ismeretes, a szekundér fluoreszcencia depolarizáló hatást fejt ki. Ezen depolarizáló hatás korrigálásának fontosságára BUDÓ és munkatársai [20] mutattak rá, és egyuttal ezen korrekció elvégzésének módját is megadták. Rámutattak, hogy a szekundér fluoreszcencia depolarizáló hatásának kiküszöbölésére, ha a fluoreszkáló anyag molekuláris jellemzőire kívánunk következtetni, feltétlen szükség van. Hosszas és fáradtságos számítások után - különböző hullámhosszu gerjesztő fény alkalmazása esetén - a valódi polarizációs fok meghatározására alkalmas formulát még mindig elég fáradtságos számításokat igénylő egyenlettel adták meg. Az itt nem idézett összefüggést a korrekciós megfontolások alapján vezették le; a levezetésnél mint feltételt kötötték ki,

hogy meghatározott kísérleti körülmények között egy optikailag inaktív, nem kettőtörő és abszorpcióját tekintve izotrop fluoreszkáló oldat λ hullámhosszúságu lineárisan polarizált fény hatására, λ' hullámhosszu $p(\lambda)$ polarizáció fokú fluoreszcenciát mutat. Az emittált fény szekundér folyamatként ismét polarizált lumineszcenciát gerjeszt. Az egyenlet levezetésénél abból a feltevésből indulhatunk ki, hogy ha a gerjesztő fény hullámhossza, λ , a fluoreszkáló anyag hosszuhullámu abszorpciós sávjának a területére esik, akkor a $p(\lambda) = p(\lambda')$ -nek teljesülnie kell. Ez a feltétel azonban nem teljesül a polarizációs spektrum esetében, ahol a gerjesztő fény hullámhosszának változása egyuttal újabb és újabb elektronátmenet gerjesztési tartományába való belépést jelent.

Noha ezen megfontolások világosan rámutatnak a polarizációs fok értékének meghatározására esetén a szekundér fluoreszcencia depolarizáló hatása figyelembevételének fontosságára, mégsem végeztük el hullámhosszról-hullámhosszra ezen fáradságos számításokat, mivel az itteni vizsgálatoknál nem az volt az elsődleges cél, hogy p abszolút értékét meghatározzuk, hanem az, hogy p spektrális menetét állapítsuk meg minél pontosabban. Ezért arra törekedtünk, hogy a rétegvastagság eléggé kicsiny értékre való csökkentése útján a szekundér fluoreszcencia depolarizáló hatásának a gerjesztő fény hullámhosszától való függését kiküszöböljük.

IV. Kisérleti eredmények

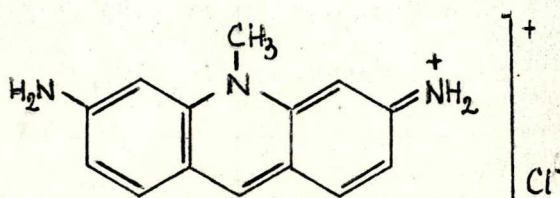
1. Az anyagok kiválasztása és az oldatok koncentrációjának megválasztása

Vizsgálati anyagaink kiválasztásánál több szempontot kellett szem előtt tartanunk. A vizsgálandó organikus festékeknek - mint látni fogjuk - meghatározott szerkezeti tulajdonságokkal kellett rendelkezniük, hogy vizsgálataink céljainak megfeleljenek. Továbbá a látható spektrumtartományba eső lumineszcencia fénynek a jól mérhetőség érdekében elég intenzívnek kellett lennie. Igyekezünk a festékeknek lehetőleg egy olyan csoportját kiválasztani, melynek legalább egyes tulajdonságai már vizsgálat tárgyát képezték, hogy azok adatait mérési eredményeink ellenőrzésére felhasználhassuk.

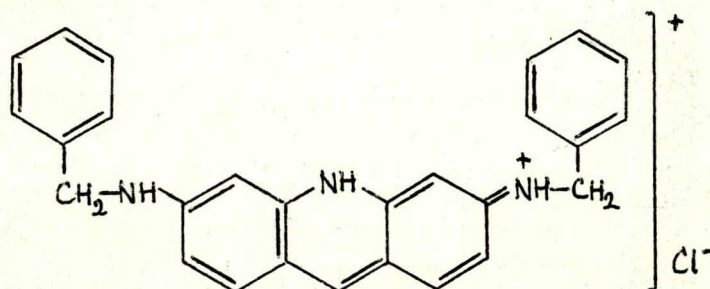
Mivel az akridin típusu festékek egyik, szerkezetét tekintve egyszerűnek mondható tagja, a tryptaflavin a tárgyalta kvantummechanikai közelítő módszer felhasználásával a fluoreszcenciás tulajdonságainak felderítését illetően már vizsgálat tárgyát képezte [14], alkalmasnak látszott, hogy megfontolásaink helyességét néhány célszerűen megválasztott akridin származékon ellenőrizzük. Ezek alapján vizsgálataink tárgyául olyan molekulákat választottunk, melyek az akridin alapváznak hossz-, illetve keresztten-

gely irányában való "megnyújtásával" a molekulához rendelhető oszcillátorok felleptének és gerjesztési viszonyainak tanulmányozását lehetővé tették. Feltételezéseink szerint ugyanis a molekula célszerű megváltoztatása esetén egy-egy oszcillátor gerjesztésének kifejezettebbé válása a polarizációs spektrumban jól követhető lesz.

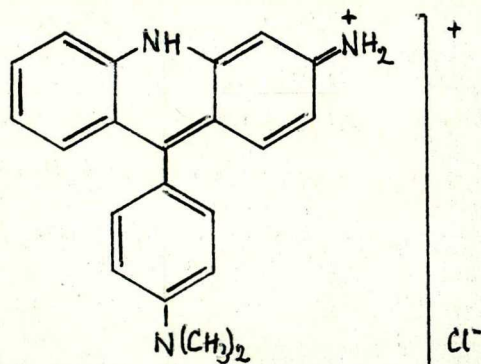
A tryptaflavin,



mint az alapvázat leginkább megközelítő festék mellett az aurophosphin-t

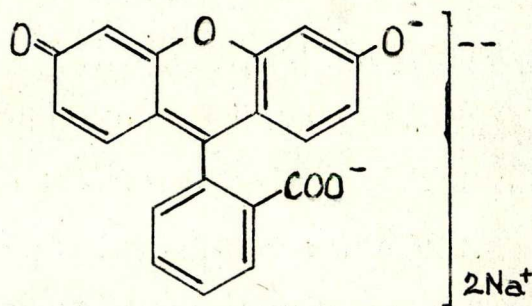


alkalmaztuk, melynél az alapváz hossz tengelyének meghosszabbítását értük el, míg a rheonin A-nál



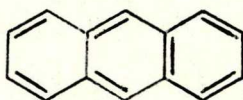
ezen tengely irányára merőlegesen gondoltuk a π elektro-

nek rezgési uthosszát megnövelni. Vizsgálatainkat kiterjesztettük a xanten típusu fluoreszcein nátrium sójára is



mivel a polarizációs spektrum metallikus modell alapján való kvantummechanikai tárgyalását ezen molekula esetében végezték el. Ez utóbbi molekula mint látható, nemcsak szerkezetét illetően, hanem elektromos jellegét illetően is különbözik az előző csoporttól.

Tájékoztató jellegű méréseket végeztünk továbbá egy elektromosan semleges molekula, az antracén



esetében is.

A fenti akridin származékoknak etilalkoholból, spektrális állandóságig való ismételt átkristályosítása után készített oldatain végeztük a méréseinket. Az abszorpciós spektrumok mérésénél az esetben $3,10^{-4}$ mol/lit koncentrációju etilalkoholos oldatokat alkalmaztunk, mivel előzetes vizsgálataink azt mutatták, hogy az illető festékek glicerines-etilalkoholos oldatait, abszorpciós spektrumai alakját illetően, megegyeznek a tiszta

alkoholos oldatokkal, viszont az extinkciós koefficiens értékében az egész spektrum mentén jelentős csökkenés volt tapasztalható. Ezek alapján arra következtethettünk, hogy mindkét oldószerben a molekulák azonos szerkezetével számolhatunk, és így az etilalkoholos oldatok lényegesen kisebb hibával meghatározható abszorpciós spektrumát vethettük össze a polarizációs spektrumokkal. Ezen anyagok emissziós spektrumainak felvételénél is etilalkoholos oldatokat alkalmaztunk a trypaflavin $3,10^{-4}$ mol/lit-es és az aurophosphin és a rheonin A $9,10^{-5}$ mol/lit-es koncentrációja mellett. A rétegvastagságot a trypaflavinnál 0,6335 cm-nek, a második két anyagnál 1,005 cm-nek választottuk.

A fluoreszcein tisztítására az irodalomból [21] ismert átcsapási módszert alkalmaztuk. A fluoreszcein abszorpciós spektrumát a polarizációs spektrum mérésénél alkalmazott oldaton - 10^{-4} mol/lit koncentráció mellett, oldószerként 96,6 térf. % glicerin viz + 1 súly % NaOH-t alkalmazva - mértük meg. Az emissziós spektrumot $5,10^{-4}$ mol/lit koncentrációju, az előzővel azonos összetételű, de ezuttal 95 % glicerint tartalmazó oldószerben készült oldaton mértük meg. Idevonatkozó vizsgálatok [22] szerint ugyanis a fluoreszcein abszorpciós és emissziós spektruma a glicerin-koncentráció /kb 93 %-ig való/ emelésével eltolódik, de olyan módon, hogy ameny-

nyiben a vizes oldatokra teljesülne a tükörszimmetria feltétele, ugy ez esetben is teljesülnie kell.

Az emissziós spektrum szekundér lumineszcenciára való korrigálását elhagyhattuk, noha a kísérleti körülmények teljes mértékben ugyan nem biztosították a $\chi_{\max} \leq 1$ feltétel teljesülését, de az ettől való eltérés miatt elkövetett hiba becslés szerint nem befolyásolta meg-gondolásaink érvényességét. Ilyen módon, a valódi emissziós spektrum kiszámításához csak a reabszorpcióra való korrigálást kellett elvégezni. A számításokat a

$$B_{\lambda'} = C n_{\lambda} f(\lambda) \alpha \frac{1 - e^{-(\alpha + \beta)}}{\alpha + \beta} \cdot \frac{1}{1 - \chi}$$

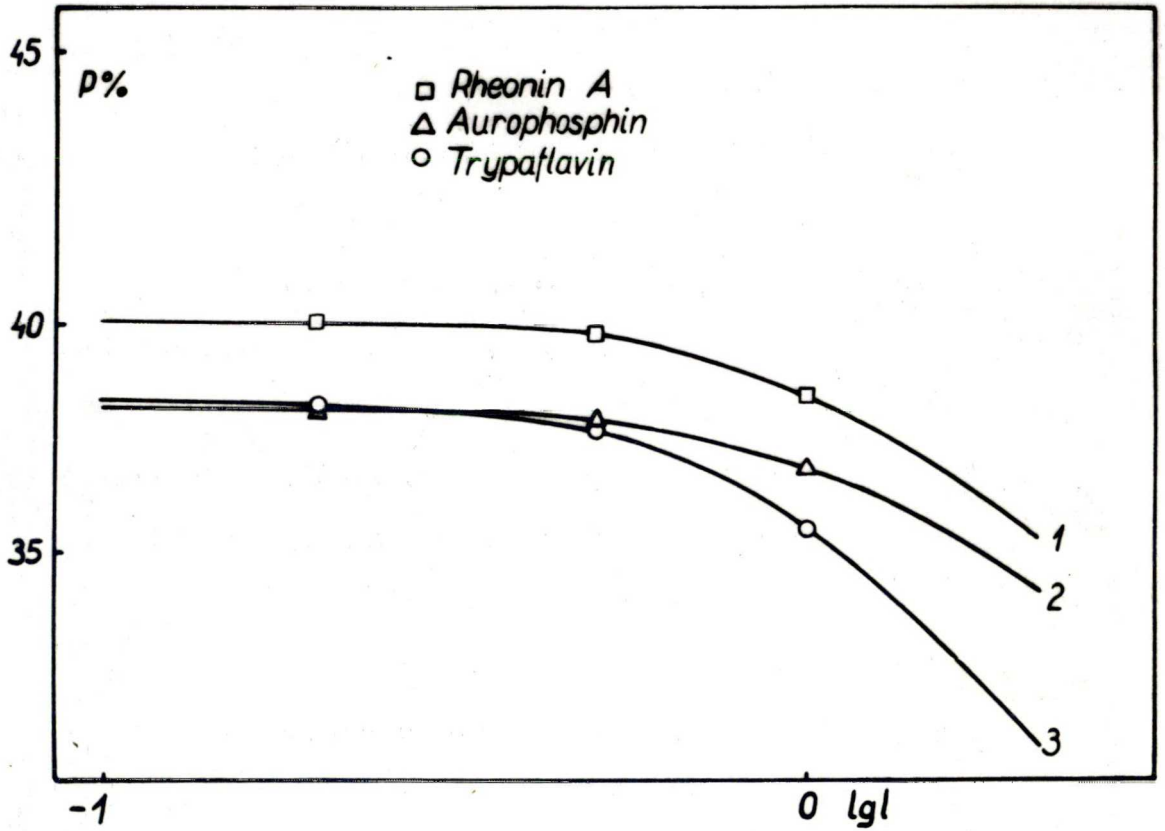
egyenlet [23] alapján végeztük. Az így nyert eredményeket frekvenciafüggésben ábrázoltuk.

A polarizációs spektrum méréseinél használt oldatok koncentráció, oldószer, viszkozitás és rétegvastagság viszonyaira vonatkozó adatokat a IV.1. táblázatban láthatjuk. A rétegvastagság megválasztásával kapcsolatban azonban néhány megjegyzést szeretnénk tenni.

IV.1. táblázat

	c (mol/lit)	oldószer	l (cm)	η_{30} (cP)
Tripaflavin	$9 \cdot 10^{-5}$	95,5 % gl. +C ₂ H ₅ OH	0,193	434,82
		75 % gl. +C ₂ H ₅ OH		96,43
Auro- phosphin	$9 \cdot 10^{-5}$	91 % gl. +C ₂ H ₅ OH	0,193	326,72
		60 % gl. +C ₂ H ₅ OH		34,09
Rheonin A	$9 \cdot 10^{-5}$	91 % gl. +C ₂ H ₅ OH	0,193	306,36
		71 % gl. +C ₂ H ₅ OH		98,17
Fluoreszcein	10^{-4}	96,62% gl. 1 % NaOH	0,193	436,94
		80 % gl.	0,0454	
		1 % NaOH	0,0156	62,75

Mint az előzőekből kiderült /l. III. fejezet/, a fluoreszkáló anyag koncentrációja és rétegvastagsága megválasztható úgy is, hogy a szekundér fluoreszcencia már csak elhanyagolható mértékben befolyásolja a polarizációfok mérést. A koncentráció depolarizáló hatásának figyelembevételével megválasztott koncentrációju oldatainknak, 436 m μ -os gerjesztő fény esetén, különböző rétegvastagság alkalmazásával megmértük a polarizáció fokát. Mérés eredményeinket a IV.1. ábra mutatja /l. 59. oldal/.



IV.1. ábra

Amint látható, a rétegvastagság csökkentésével a depolarizáló hatás is csökken, és bizonyos rétegvastagság alatt a szekundér lumineszcencia depolarizáló hatása elhanyagolhatóan kicsivé válik. Ha a fluoreszkáló oldatunk még ezen kis rétegvastagság mellett is a polarizáció fok méréséhez szükséges intenzitású fényt emittál, akkor a mért polarizációs fok közvetlenül a szekundér fluoreszcenciára korrigált p értéket adja. A polarizációs spektrum, $p'(\lambda, \eta)$, mérése mindvégig egy 0,193 cm vastagságú küvettával történt, természetesen a küvetta kvarc zárólemezeinek kiválasztásánál ügyelni kellett azok optikai inaktivitására. Ezen rétegvastagságnál a szekundér fluoreszcencia hatása ugyan már észlelhető volt, de mint azt a IV.1. ábráról is láthatjuk, csak olyan mértékben, hogy azon rétegvastagságok p értékeitől, melyeknél p már nem függ a rétegvastagságtól, legfeljebb 2 %-al tér el. Ezen hiba kiküszöbölését nem lett volna célszerű rétegvastagság csökkentéssel végrehajtani, mert az ultraibolya spektrumtartományban a monokromatikus gerjesztő fény - és ennek következtében a mérendő fluoreszcencia fény - kisebb intenzitása miatt a mérés hibája növekedett volna meg. Mivel az említett, a szekundér fluoreszcencia miatt fellépő hiba mindössze csak olyan nagy volt, mint a mérés hibája, ezért az eredményeket szekundér fluoreszcenciára nem korrigáltuk, tehát a közvetlenül mért polarizációs spektrumot tekintettük $p'(\lambda, \eta)$ -nak, mint ennek lehetőségére fentebb rámutattunk.

A fluoreszcencia esetében a rétegvastagság megválasztásánál a már idézett [20] dolgozatra támaszkodva a 250-440 $m\mu$ -os szakaszon szintén a 0,193 cm-es küvettát alkalmaztuk, a hosszuhullámu abszorpciós sáv 435-465 $m\mu$ -os szakaszán 0,0454 cm-es, míg a 460-505 $m\mu$ -os szakaszán pedig 0,0156 cm-es rétegvastagságot használtunk, az átfedési tartomány közelében egyre jobban fellépő szekundér fluoreszcencia depolarizáló hatásának kiküszöbölésére. Ezen a szakaszon a 0,193 cm-es rétegvastagsággal végzett polarizációs méréseink szerint ugyanis, a lépcsőknek megfelelő helyen, a polarizáció fok csökkenése volt tapasztalható.

2. A mérési módszerek ismertetése

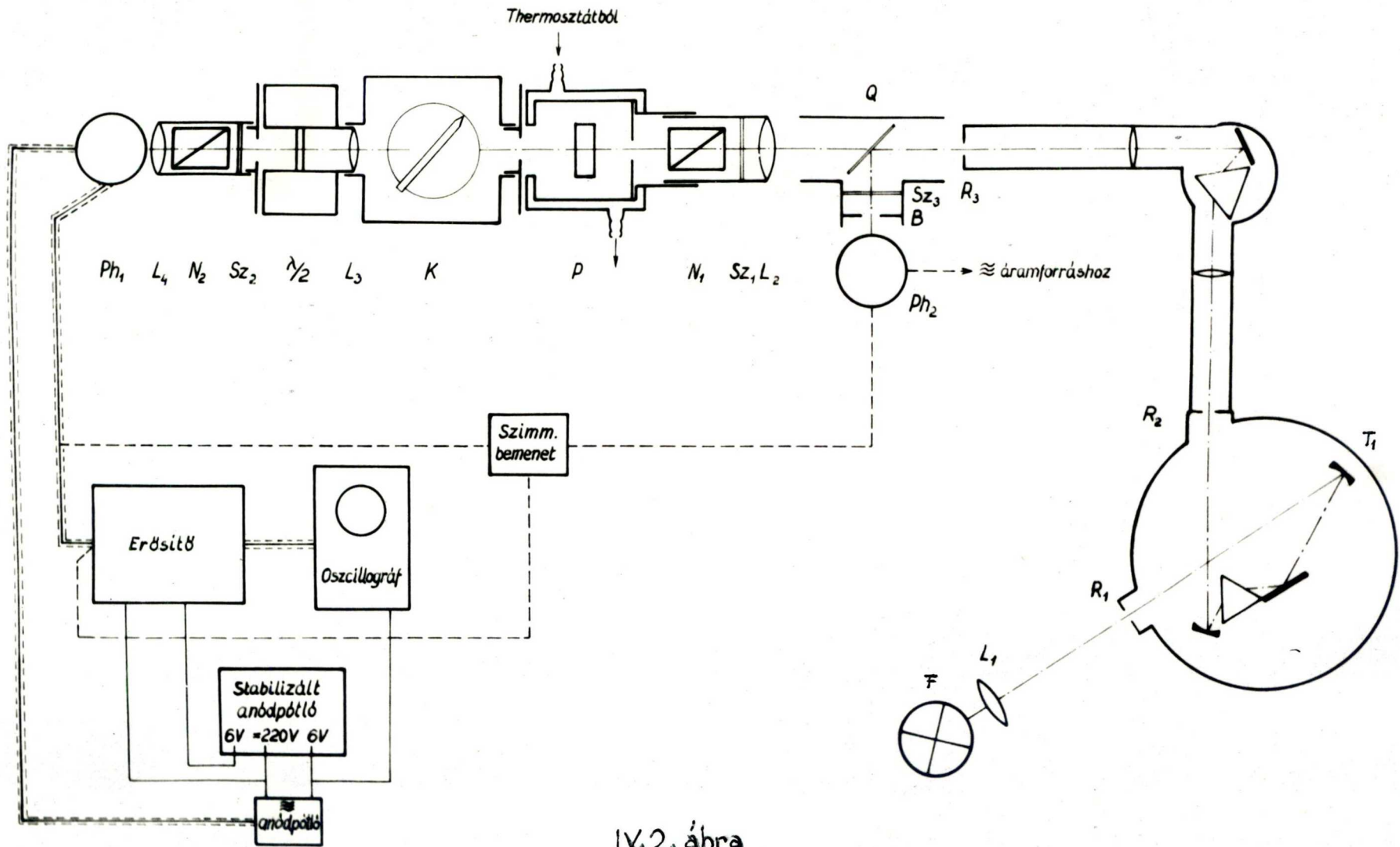
a/ Az abszorpciós spektrumokat Optica Milano CF 4 típusu rácsspektrofotométerrel vettük fel.

Az emissziós spektrumokat szintén az Optica Milano CF 4 rácsspektrofotométerrel mértük, olyan módon, hogy egy igen magas nyomásu higanygőzlámpából /HBO 200/ származó, lencsékkel és diafragmákkal közel párhuzamos és egy keskeny sávu interferenciás szűrővel /SIF 436/ monokromatikussá tett és a megfigyelés irányával igen kis szöget bezáró fénysugárral gerjesztettük a spektrofotométer optikai tengelyére - fedőlapjait tekintve - merőlegesen elhelyezett küvettában lévő oldat fluoreszcencia fényét. A küvettából kilépő fluoreszcencia fény egy lencsén és

diafragmán keresztül a spektrofotométer részére jutott. Az észlelt kitéréseknek egy ismert színhőmérsékletű lámpa által közvetlenül /magnéziumoxid reflektáló felület közbeiktatása nélkül/ okozott kitéréseikkel hullámhosszról-hullámhosszra való viszonyításával nyertük a korrigálatlan emissziós spektrumot. A fluoreszcencia fény spektrális eloszlását az u.n. kiütési módszerrel határoztuk meg, a készülék mérő potenciométerének felhasználásával, miután a spektrofotométer érzékenységének a hullámhossz függését egy Osram gyártmányú 2850° K színhőmérsékletű wolframlámpával gondosan meghatároztuk.

b/ A polarizációs spektrumot tehát a polarizáció foknak a hullámhossztól való függését a WILLE-SPEKTOROV [24] [25] -féle berendezés módosított, illetve a monokromatikus gerjesztő fényt előállító kettős monokromátorral kiegészített változatával mértük.

A készülék vázlatos rajza a IV.2. ábrán látható, a mérés elvét pedig a következőkben ismertetjük: a HBO 200-as vagy XBO 100-as higany- vagy xenonlámpa /F/ fényét a Zeiss-féle tükrös monokromátor bemenő részére képeztük az L_1 lencse segítségével, olyan módon, hogy a monokromátor T_1 tükrének optimális kivilágítása után a fény a Hilger-féle prizmás monokromátor belépő réseként szolgáló kilépő réséről /t.i. a Zeiss monokromátor kilépő réséről/ a Hilger-monokromátor kolimátor lencséjére,



IV.2. ábra

majd prizmájára, innen pedig egy terelő tükörről gyűjtőlencsére jutott. /A két monokromátor optikai illesztése olyan módon történt, hogy a Hilger-monokromátor belépő részének eltávolítása után a két monokromátort addig közelítettük egymáshoz, míg - mindkét monokromátort egy vonalás fényforrás valamely vonalának hullámhosszára állítva - a kiszemelt spektrumvonal a Hilger-monokromátor kilépő rése által meghatározott síkban nem jelent meg./ A rés után lévő L_2 lencse helyét úgy választottuk meg, hogy az a rést éppen a P preparátumra képezze le. Az L_2 és K között elhelyezett szélessávu jénai szűrők Sz_1 a csekély mértékben, de mégis csak jelentkező szórt fény kiküszöbölésére, az N_1 Glan-Tompson prizma pedig a poláros fény előállítására szolgált. A poláros fény által gerjesztett parciálisan poláros lumineszcencia fényt, az L_3 és L_4 lencse a Ph_1 /1P21/ fotoelektron-sokszorozóra gyűjti össze; a fény útjába helyezett $\lambda/2$ lemez, ha ω szögsebességgel forog a parciálisan poláros lumineszcencia fény poláros komponensének rezgési síkját 2ω szögsebességgel forgatja, ilyen módon az Sz_2 a gerjesztő fény kiszűrésére szolgáló szélessávu szűrőn és N_2 polaroid lemezen áthaladó fény hatására a multiplier munkaellenállásának sarkain 4ω frekvenciával modulált váltóféeszültség jelentkezik. Ezt egy szelektív erősítővel való erősítés után egy katódsugár oszcil-

loszkóp lemezeire visszük. A másik kitérítő lemezpárra vitt 50 Hz-es rezgéssel előállított jellemző Lissajous-görbék megjelenése jelzi a gerjesztett lumineszcencia fény poláros voltát. Ha mármost a K kompenzáló üveglemezeket segítségével depolarizáljuk a lumineszcenciafényt - amit a katódsugárcső ernyőjén látható jel eltűnése jelez - úgyhogy a depolarizációhoz szükséges szögelfordulás, egy skálán leolvasható legyen, akkor φ értékéből és az üveglemezek törésmutatójából, n -ből a SZEVCSENKO-formulával [26] p értéke kiszámítható:

$$p = \frac{\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^2 \sin^2 \varphi}{\left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \left[2 - \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \sin^2 \varphi\right]} \quad \text{IV.1.}$$

c/ A polarizációs spektrum mérési pontosságára vonatkozó megfontolások arra az eredményre vezettek, hogy a p meghatározásának pontosságát esetünkben a φ mérésének pontossága határozza meg. A készülék helyes beállítása mellett $0,2^\circ$ pontosság volt elérhető, ami az eddig használatos vizuális módszerekhez képest lényegesen kedvezőbbnek tűnik. Ez a pontosság a kisebb p értékek felé haladva romlik ugyan, de még mindig pontosabb mérést tesz lehetővé. Tekintettel arra, hogy a polarizáció foka az elektronsokszorozón keltett váltófeszültség modulációmélységét befolyásolja, érthető,

hogy a kis p értékeknek megfelelő kis moduláció-mélységű jel beleolvad a készülék zajszintjébe. A készülék zajszintjén a nagyrészt a lámpa fényének alacsony frekvenciával való változásától és a sokszorozó u.n. söréteffektusától származó rendszertelen váltófeszültségű ingadozásnak a szelektív erősítőn keresztüljutó legnagyobb amplitudójú rezgése által meghatározott feszültséget értjük. Amennyiben a szelektív erősítő sáv szélességét néhány Hz-re sikerülne oly módon leszorítani, hogy az erősítendő frekvenciatartomány határain az erősítés mértéke csaknem nullára csökkenne, a zavarok nagy részét ki lehetne küszöbölni. Mivel az erősítő szelektivitásának javítása érdekében végrehajtott kísérletek nem jartak kielégítő eredménnyel, a nagyrészt a WILLE-féle leírás alapján készült erősítőt használtuk.

A zajnivó leszorítása érdekében megkíséreltük a lámpa ingadozásából eredő zavarokat kiküszöbölni. Ezért a kettős monokromátor kilépő rése után elhelyeztünk egy, a sugármenet irányával 45° -os szöget bezáró kvarclemezt /Q/. Ezen a gerjesztő fény nagyrészt áthaladt, míg a másik része visszaverődött róla. A visszavert fénysugár újjába helyezett állítható blende a multiplier /Ph₂/ megvilágítás-erősségének szabályozására szolgált. Ha ezen második sokszorozó feszültségét - mely a lámpa ingadozásának megfelelő frekvenciával változik - fázis-

fordítás után az első Ph_1 multipliernek a lumineszcencia fény ingadozásának megfelelő frekvenciával változó feszültségével szembekapcsoljuk, a két azonos frekvenciájú, de ellentétes irányú rezgés kioltja egymást. Az erősítő után az oszcilloszkópra vitt jelet a lámpa ingadozása nem torzítja. A szimmetrikus bemenet és fázisfordító egység elektromos beállításakor a várt eredményt kaptuk. A fluoreszkáló preparátum behelyezésekor azonban a zavaró jelek, ha nem is a korrigálatlan mértékben, de mégiscsak megjelentek. Feltehetően ugyanis a fluoreszkáló preparátumról érkező zavaró rezgések azonos amplitúdójúak ugyan, de fázisban késést szenvednek a lámpától közvetlenül érkező, ellentétes irányú rezgésekhez képest. Így nem kioltás, hanem egy más frekvenciájú, nagyobb amplitúdójú rezgés az eredmény. A problémát esetleg megoldó fáziskésleltető egység megépítése, ugyancsak az erősítő tökéletesítése a nyert tapasztalatok alapján azonban csak a készülék egy későbbi időpontra tervezett többirányú tökéletesítése kapcsán látszott célszerűnek. Készülékünknek ebben a formában való alkalmazása is a mérés technika bizonyosfokú tökéletesítését jelentette, és az elméleti megfontolások továbbfejlesztését lehetővé tevő mérési eredményeket szolgáltatott.

3. Az abszorpciós és polarizációs spektrum rövidhullámú szakaszának ismertetése és értelmezése

Az abszorpciós spektrumokat vizsgálva, melyek vastag vonallal kihuzva a IV.3., IV.4., IV.5., IV.6. ábrák alsó felében láthatók, megállapíthatjuk, hogy azok lefutásai első megközelítésben hasonlóaknak mondhatók, azonban a spektrum azonos szakaszaihoz rendelhető oszcillátorok erőssége különböző. A tryptaflavin molekula továbbépítésének hatására a hosszuhullámú sáv területén bekövetkező intenzitásbeli csökkenés, a 300-350 μ -os szakaszon pedig a növekedés arra látszik mutatni, hogy valóban egy olyan irányu változást sikerült elérni, amely a molekula kereszt tengelye irányába mutató oszcillátor abszorpcióját kifejezettebbé teszi. Az aurophosphinnal kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy a π elektronok számának és mozgási uthosszának olyan módon való változtatása, hogy a kapcsolódó elektronrendszer egybeolvadását az alapváz elektronrendszerével, pl. egy CH_2 -csoport által gátoljuk, a hosszuhullámú sáv ezzel együttjáró eltolódása a hosszuhullámok felé a várakozásnak megfelelően nem következett be. A közelebbi vizsgálatok természetesen kimutatják, hogy az alapváz továbbépítése olyan oszcillátorok felleptét is eredményezi, melyek a változás mellékhatásaként ke-

zelendők.

A polarizációs spektrum és az abszorpciós spektrum együttes analizisével minden esetben az abszorpciós spektrumból várhatónál több részletsávra lehetett, illetve kellett bontani a rövidhullámú sávot. A IV.3., IV.4., IV.5., IV.6. ábrán az abszorpciós spektrummal együtt a GAUSS-görbék segítségével való sávokra bontás eredményét is bemutatjuk, a polarizációs spektrummal történő könnyebb összehasonlítás kedvéért. A várakozásnak megfelelően a polarizációs spektrumok lényegesen érzékenyebben változtak egy-egy új sáv gerjesztési területére való belépéskor, és a csaknem tetszőleges számú részletsávra bontható abszorpciós függvény analiziséhez - amint látható - meghatározott számú elektronátmenet kitűzését tették lehetővé. A sávokra bontás ezen módjának helyességét a [27] -ben megadott megfontolásaink alapján felírt

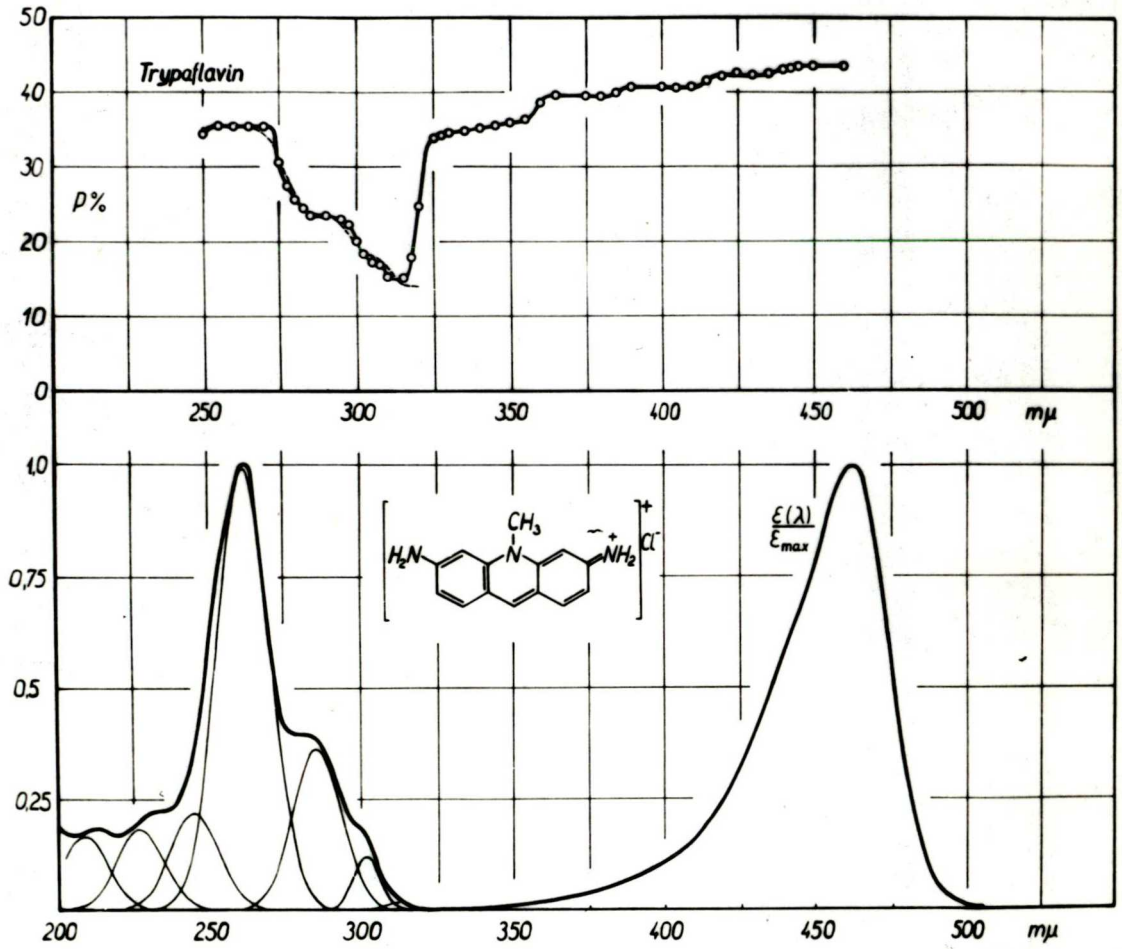
$$P(\lambda, \eta) = \frac{\sum P_i G_i(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} \quad \text{IV.2.}$$

egyenlettel számított, az ábrákon szaggatott vonallal ábrázolt polarizációs spektrumoknak a kísérleti eredményekkel való egyezése látszik igazolni.

Ezen számításokhoz felhasznált paraméterek, λ_i az i -edik elektronátmenet hullámhossza, I_i , az i -ik elektronátmenethez felrajzolt GAUSS-görbe intenzitása, P_i az i -ik elektronátmenethez tartozó polarizáció fok, értékeit a IV.2. táblázatban /1. 77. oldal/ foglaltuk össze. Ugyanezen táblázatban feltüntettük a megfelelő P értékből számítható i /1. II.3. egyenlet, 36 .oldal/ értékeit is.

A trypaflavin esetében a polarizációs spektrum csak-

nem az elméleti meggondolások alapján várható lépcsős függvény alakot mutatja /1. IV.3. ábra/. Az egyes elektronátmenetek kevéssé fedik át egymást és így a polarizációs fokok külön is jól mérhetők. Ezt a körülményt nagy valószínűséggel már az abszorpciós spektrumról is láthatjuk, hiszen - amint a sávokra bontás után megerősítést nyert - mindenegybes elektronátmenetnek egy jól definiált inflexió felel meg. Ebben az esetben tehát a polarizációs spektrummal csak az elektronátmenetek helyét kellett meghatározni. Külön meg kell azonban említeni a 310-350 $m\mu$ -os szakaszt, itt ugyanis az abszorpciós spektrumból semmiféle átmenetre nem lehetett volna következtetni. A polarizációs spektrumnak viszont éppen ezen a szakaszán van egy igen erős változása. Molekulaszerkezeti meggondolások szempontjából éppen ennek a szakasznak van talán a legnagyobb jelentősége, hiszen az ezen a szakaszon elnyelt fényenergia gerjeszti a molekulához rögzített emittáló oszcillátorral legnagyobb szög bezáró abszorpciós oszcillátort /legkisebb p értékkel/, továbbá a hosszuhullámu abszorpciós sáv legkisebb p értékkel rendelkező, igen kis intenzitású vibrációs oszcillátorát. A rövidhullámu szakasznak a [26] -ban található meggondolások alapján az



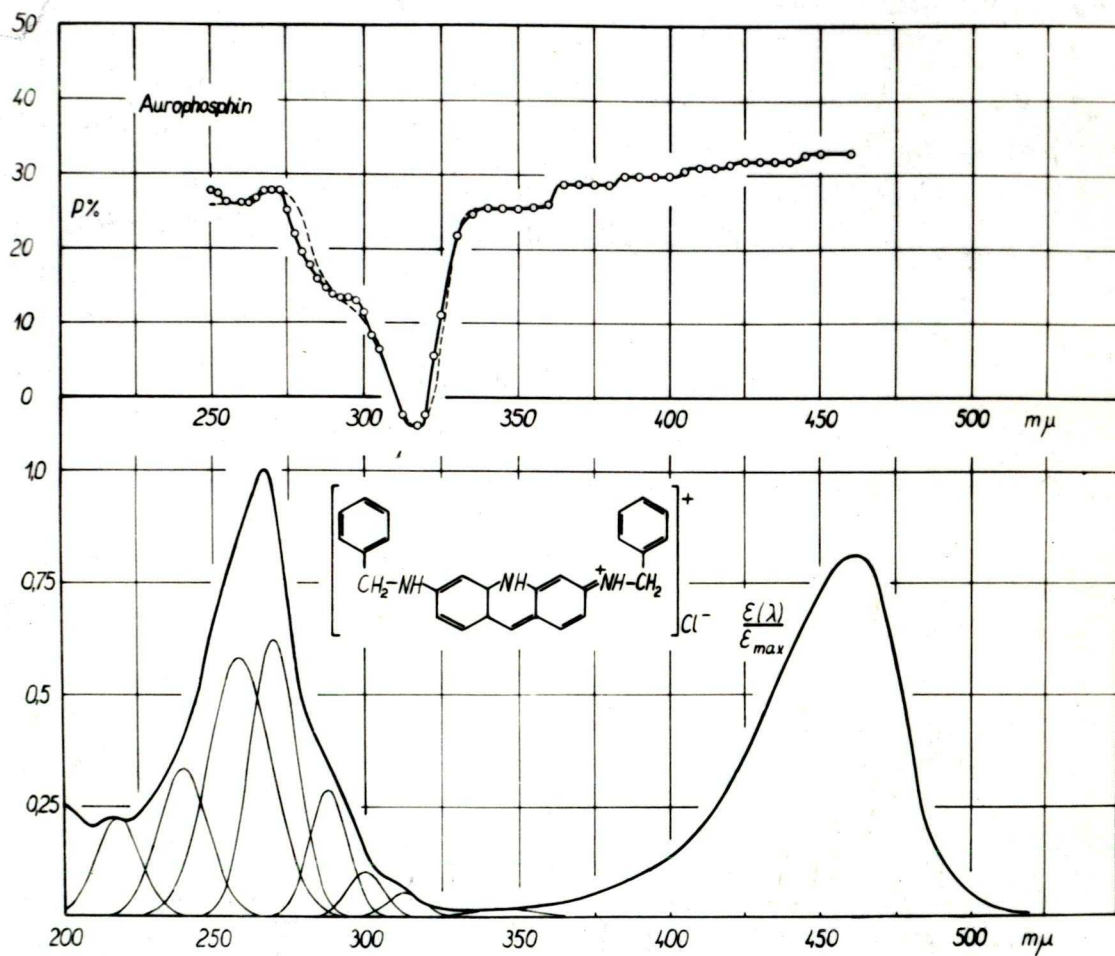
IV.3. ábra

$$\begin{aligned} \varepsilon(\lambda) = \varepsilon_{\max} & \left(0,1663e^{-0,00855(\lambda-208,5)^2} + 0,1820e^{-0,00819(\lambda-227)^2} \right. \\ & + 0,2194e^{-0,00767(\lambda-245)^2} + 0,995e^{-0,00692(\lambda-261,5)^2} \\ & + 0,3620e^{-0,00801(\lambda-285,5)^2} + 0,119e^{-0,0266(\lambda-301,5)^2} \\ & \left. + 0,0166e^{-0,0432(\lambda-312)^2} \right) \end{aligned} \quad \text{IV.3.}$$

egyenlet szerinti felbontása a jogosultságát az támasztja alá, hogy a haranggörbék paramétereinek felhasználásával a IV.3. ábrán szaggatott vonallal ábrázolt polarizációs spektrum kísérleti uton nyert görbével jó egyezést mutat.

Az aurophosphin esetében a polarizációs spektrum már nem olyan könnyen értelmezhető; ezt az ezen szakaszhoz rendelhető oszcillátorok számának növekedése teszi érthetővé. A GAUSS-görbékéből is látható, hogy némely szakaszon a többszörös átfedéssel együttjáró több oszcillátor egyidejű - noha különböző mértékbeni - gerjesztése okozza a polarizációs spektrumok kissé elmosódott strukturáját. Ezzel magyarázható az

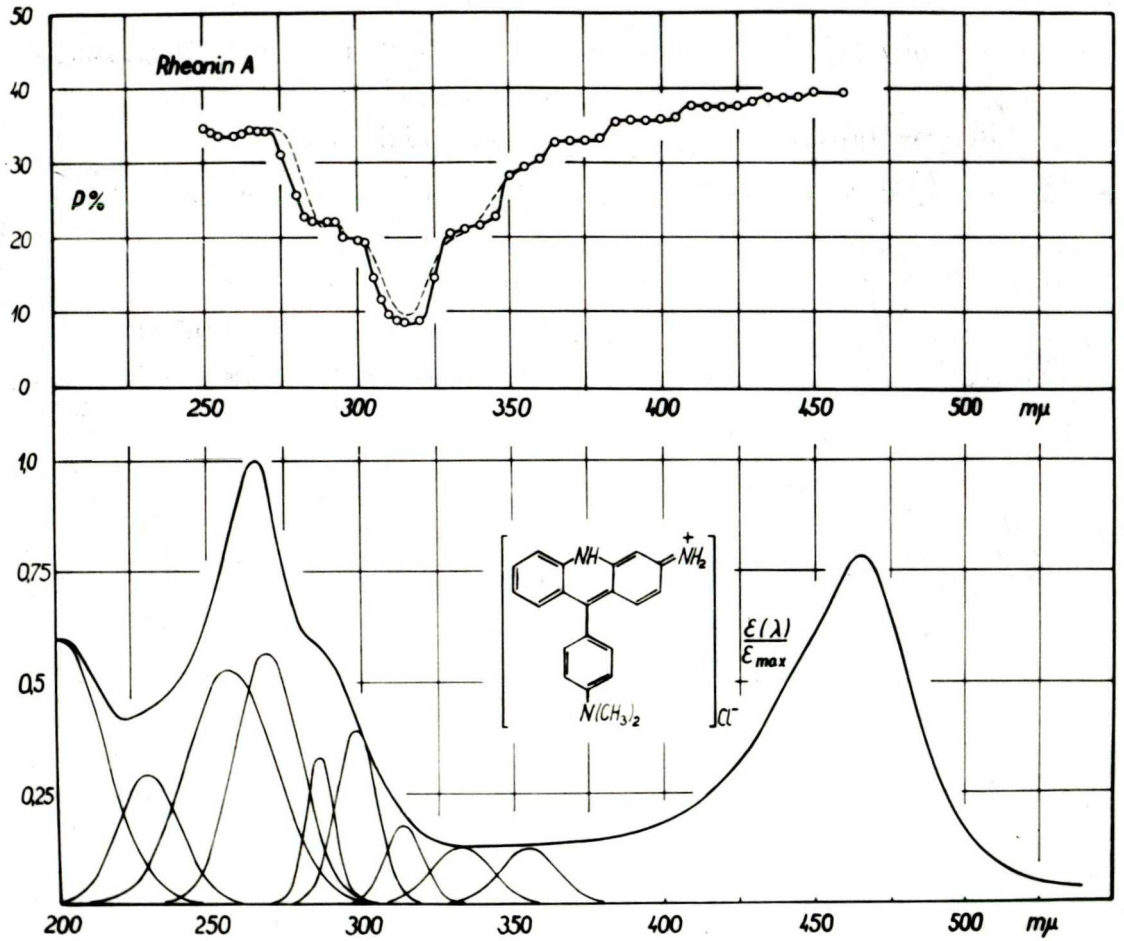
$$\begin{aligned} \varepsilon(\lambda) = \varepsilon_{\max} & \left(0,223e^{-0,00856(\lambda-218)^2} + 0,333e^{-0,00693(\lambda-240)^2} \right. \\ & + 0,583e^{-0,00444(\lambda-258,7)^2} + 0,624e^{-0,00856(\lambda-270)^2} \\ & + 0,287e^{-0,01232(\lambda-288)^2} + 0,103e^{-0,01416(\lambda-300)^2} \\ & \left. + 0,056e^{-0,01416(\lambda-313)^2} + 0,0193e^{-0,00409(\lambda-345)^2} \right) \end{aligned}$$



IV.4. ábra

egyenlet felhasználásával számított - a IV.4. ábrán szintén szaggatott vonallal kihuzott - görbe kevésbé jó egyezése a kísérleti adatokkal. A fokozottan érvényrejutó át-fedés, továbbá az alacsony p értékeknél egyre fokozódó mérési nehézségekkel magyarázhatjuk a $300 \text{ m}\mu$ -nál fel-lépő sávnak a polarizációs spektrumban alig észrevehető módon való jelentkezését. A $310-350 \text{ m}\mu$ -os szakaszon a trypaflavinhoz hasonlóan szintén erős változás tapasztalható, itt a p negatív értékről nő a vibrációs strukturá-ju polar-szakasza. Ezen hullámhossz-tartományhoz tarto-zó abszorpciós oszcillátor nagyobb szöget zár be az e-mittáló oszcillátorral, mint a trypaflavin esetében, to-vábbá az átmeneti valószínűség is ezen anyagnál nagyobb.

A rheonin A talán a legjellegzetesebb példája an-nak, hogy csak az abszorpciós spektrumból milyen kevés-sé tudunk a molekuláris viszonyokra következtetni. Rá-nézve ugyanis egy kiszélesedett, minden különösen jellem-ző szerkezet nélküli, a legalacsonyabb szakaszán is ki-fejezett értékkel rendelkező abszorpciós spektrumot lát-hatunk. Jelentős segítséget nyújtott azonban ezen felté-telezhetően többszörös szuperpozíció révén keletkezett sáv analíziséhez a polarizációs spektrum ismerete. A se-gítségével kitűzött elektronátmenetek hullámhosszára fel-irt GAUSS-görbék összegét az alábbi egyenlettel adhat-juk meg:



IV.5. ábra

$$\begin{aligned} \varepsilon(\lambda) = \varepsilon_{\max} & \left(0,596e^{-0,00254(\lambda-201,5)^2} + 0,29e^{-0,0048(\lambda-230)^2} + \right. \\ & + 0,533e^{-0,00240(\lambda-257)^2} + 0,566e^{-0,00443(\lambda-269)^2} + \\ & + 0,333e^{-0,0228(\lambda-286)^2} + 0,390e^{-0,0108(\lambda-298)^2} + \\ & + 0,176e^{-0,0130(\lambda-313,5)^2} + 0,130e^{-0,00543(\lambda-332,5)^2} \\ & \left. + 0,123e^{-0,00543(\lambda-355)^2} \right) \end{aligned} \quad \text{IV.5.}$$

Az ezen értékek felhasználásával számított polarizációs spektrum - mely a IV.5. ábrán szaggatott vonallal van ábrázolva - a kísérleti görbével jó egyezést mutat. Mint érdekességet kell megjegyezni, hogy a számításoknál a 286 m μ -os sávhoz a mért értéknél egy olyan jóval alacsonyabb $p = 16\%$ értéket kellett rendelni, mely még a 298 m μ -os sáv polarizációs fokánál is kisebb. Ez az önmagában véve meglepő eredmény a haranggörbék - tehát az elektronátmenetek - átfedésével, mégpedig az ábrán látható mértékben és módon való átfedésével kvalitatíve magyarázható. A kérdéses sávot a rövidebb és hosszabb hullámok felé eső haranggörbék úgy fedik át, hogy maximumának környezetében is jelentős értékkel rendelkeznek. Maximumnál /286 m μ -nál/ pedig ezen két szomszédos és még egy harmadik - szintén nagyobb p értékkel rendelkező - sáv intenzitása együttesen nagyobb értéket képvisel, mint az ezen hullámhosszhoz tartozó abszorpciós

IV.2. Táblázat

	Tripaflavin				Aurophosphin				Rheonin A			
i	λ_i	I_i	P_i	α_i	λ_i	I_i	P_i	α_i	λ_i	I_i	P_i	α_i
1	245	0,2194	34,3	29,09°	240	0,333	27,64	34,95°	230	0,290	40	22,74°
2	261,5	0,995	35,42	28,35°	258,7	0,583	25	37,09°	257	0,533	32,44	30,44°
3					270	0,624	29	33,87°	269	0,566	36	27,42°
4	285,5	0,362	23,42	38,32°	288	0,287	13,36	45,65°	286	0,333	16	43,79°
5	301,5	0,119	17,18	42,94°	300	0,103	9,5	48,31°	298	0,390	20,6	40,46°
6	312	0,0166	14	45,12°	313	0,056	-3,93	57,40°	313,5	0,176	7,0	50,02°
7									332,5		20,0	

sáv intenzitása. Ilyen módon érthető, hogy ezen hullámhossztartományon belül gerjesztve a molekulát, ezen négy oszcillátorhoz tartozó polarizáció fok középértékét mérhetjük. A módszer nagy előnyének kell tekinteni, hogy az ennyire átfedett sávokat is jól észlelhetően mérhetjük.

A 310-350 $m\mu$ -os abszorpciós szakasszal kapcsolatban meg kell állapítanunk, hogy az eddigiekhez hasonlóan itt is a polarizációs spektrum éles változása következik be. Az abszorpciós spektrumban a többi anyagtól eltérően jelentősnek mondható abszorpció tapasztalható, ami azt jelenti, hogy a kereszttengety irányába mutató oszcillátor abszorpciós sávjának intenzitása és a hosszuhullámu abszorpciós sáv rövid hullámu vibrációs részletsávjainak intenzitása megnövekedett. A polarizációs spektrum lefutása azonban nem egészen a várakozásnak megfelelő. Feltételezéseink szerint éppen ezen anyag esetében kellett volna a 310 $m\mu$ -os sávra a legkisebb polarizációs fokot kapni. Ezuttal is gondolhatnánk a sávok átfedése következtében létrejövő eltolódásra, de a p értékének ilyen, aránylag nagymértékű eltolódásából mélyebb okokra kell következtetnünk. Elképzelhető talán az is, hogy ezen molekula esetében az előbbi molekulához képest megváltozik az emittáló oszcillátor iránya, mégpedig éppen olyan értelemben, hogy az abszorbeáló oszcillátorral bezárt szög kisebb lesz.

Az eddig felsorolt tapasztalataink összegezeként megállapíthatjuk, hogy kísérleti úton is sikerült az abszorpciós és polarizációs spektrumok közötti szoros összefüggést kimutatni. De ezen túlmenően kimutattuk, hogy a polarizációs spektrum ismerete és analízise - amint azt vártuk is - a molekuláris folyamatok alaposabb megismerését teszi lehetővé, azaz úgy látszik, hogy valóban mód nyílik a kvantummechanikai módszerekkel meghatározott elektronátmenetek helyességének megbízható ellenőrzésére.

4. A polarizációs spektrum kvantummechanikai tárgyalásának lehetőségei

A fenti eredmények arra mutatnak, hogy a polarizációs spektrumok értelmezésénél nem elégedhetünk meg az összehasonlító analízissel, hanem a kérdés behatóbb tanulmányozását is el kellene végezni, olyan módon, hogy a polarizációs spektrumokat közvetlenül a kémiai szerkezet alapján lehessen értelmezni.

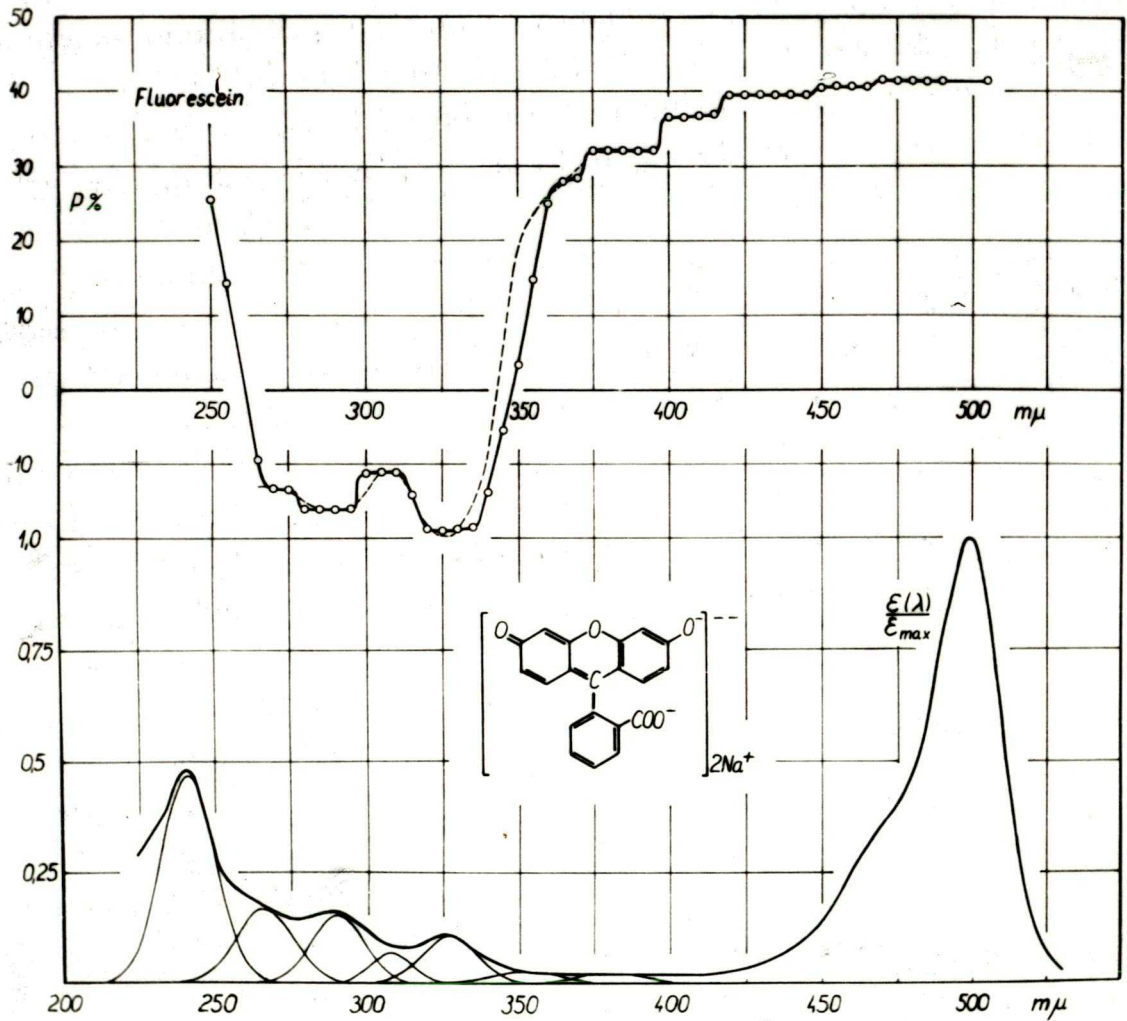
Erre tett kísérletet LAFFITTE /1. 34. oldal/, amikor tisztán spekulatív úton megkísérelte a polarizációs spektrumokat számítással előállítani, illetve az egyes elektronátmenetekhez tartozó p értékeket kiszámítani. Meggondolásaihoz mint kísérleti alapot, a fluoreszcenciának és rhodamin B-nek MITRA-tól származó [28] elég kezdetleges kísérleti technikával készült szerkezetnélküli

polarizációs spektrumát használta. Számítási eredményei első megközelítésben igen jóknak tűnnek, hiszen a polarizációs fok változását tekintve, kvalitatíve hozzáilleszthetők az általunk mért polarizációs spektrumhoz is. Azonban, mint a fluoreszcenciával végzett méréseink mutatják /l. IV.6. ábra/, már az abszorpciós spektrumban is több elektronátmenet valószínűsíthető, mint azt korábban gondolták. A polarizációs spektrum pedig határozott és jól értelmezhető strukturáltságot mutat. A spektrumnak, megfontolásaink alapján, az

$$\begin{aligned} \varepsilon(\lambda) = \varepsilon_{\max} & 0,466e^{-0,00628(\lambda-241)^2} + 0,166e^{-0,00573(\lambda-266)^2} + \\ & + 0,152e^{-0,00692(\lambda-290)^2} + 0,0666e^{-0,01081(\lambda-3075)^2} + \\ & + 0,106e^{-0,00629(\lambda-327)^2} + 0,0243e^{-0,00380(\lambda-352)^2} + \\ & + 0,0216e^{-0,00410(\lambda-380)^2} \end{aligned} \quad \text{IV.6.}$$

egyenlet felhasználásával végrehajtott analizise - amint azt a IV.6. ábrán szaggatott vonallal rajzolt polarizációs spektrum is mutatja - a két függvény megfelelőségét és a sávokra bontás módjának helyességét bizonyítja. Tehát a LAFFITTE által bevezetett négy elektronoszillátor helyett - méréseink szerint - hét létezését kell feltételezni.

Az a körülmény, hogy a már lényegesen pontosabb mé-



rési eredményekkel is legalább kvalitatíve összevethető eredményt szolgáltat a fenti számítási mód, arra utal, hogy érdemes lenne továbbfejleszteni, illetve finomítani azt. Másrészt viszont a számítási eredmények arra mutatnak, hogy a kísérleti eredményeket csak igen alapos kritikai tárgyalás után szabad további meggondolásokhoz felhasználni. Amint pl. a IV.3. táblázat mutatja, LAFFITTE számítási eredményei $/p_i^*, \alpha_i^*/$, és mérési eredményeink nem mutatnak megnyugtató egyezést. Sajnos, az értékek egymáshoz rendelése csak valószínűségi alapon történt, mivel az idézett dolgozathoz a hullámhosszfüggés nem derült ki egyértelműen.

A negatív értékek kisebb volta ez esetben is valószínűleg az egymástól igen különböző polarizációs fokkal rendelkező abszorpciós sávok átfedésével magyarázható. A sávok számában mutatkozó eltéréssel kapcsolatban két szembevetendő körülményre szeretnénk rámutatni. LAFFITTE számításainál felhasznált, a három angulárisan anellált benzolgyűrűben kitűzött, molekulapályák egyike sem érinti a középső gyűrűben lévő hetero atomot, noha ez kétséget kizáróan részt kell hogy vegyen az abszorpcióban. A hetero atomnak az abszorpciós spektrumra gyakorolt hatását, mint arra a 23. oldalon már rámutattunk, nem lehet figyelmen kívül hagyni. Hasonlóan figyelmen kívül hagyták a számításoknál a fluoreszcenciában a keresztengely

IV.3. táblázat

Fluoreszcein						
i	λ_i	I_i	P_i	α_i	p_i^*	α_i^*
1	241	0,466	20	40,89°	22,6	29°
2	266	0,166	-13	63,81°		
3	290	0,152	-16,5	66,46°	-32,4	86,15°
4	307,5	0,0666	-8	60,22°		
5	327	0,106	-20	69,32°	-33	88°
6	352		25,0			
7	500	1,00	43,2	19°	44	

irányában szubsztituálódott negyedik benzolgyűrű hatását is, pedig a közös π elektronfelhőben a konjugált kettős kötési rendszer zavartalan kialakulása miatt ez a gyűrű is résztvesz.

A fluoreszceinnel kapcsolatos méréseinkből levonható következtetésként egyrészt szeretnénk aláhuzni a polarizációs spektrumok tisztán elméleti uton való elő-

Állításnak lehetőségességét és szükségességét, másrészt pedig szeretnénk rámutatni, hogy a polarizációs spektrumok kvantummechanikai előállításánál sokkal nagyobb körültekintéssel kell eljárni - mint hasonló esetben azt az abszorpciós spektrumoknál tettük - éppen a módszer sokkal érzékenyebb volta miatt.

5. Az abszorpciós spektrum hosszuhullámu sávja szerkezetének kialakulása és polarizáció foka

A legutóbbi időkig, mint az abszorpciós spektrum többi elektronátmenetéhez, a hosszuhullámu sávhoz is egyetlen p értéket rendeltek. Előző vizsgálataink során mi is ezt az álláspontot képviseltük. PROFILOV kísérleti eredményeit [29] tanulmányozva ugyanis úgy láttuk, hogy bizonyos kísérleti feltételek /pl. az oldat koncentrációjának, illetve viszkozitásának/ megváltoztatásával, ezen a szakaszon a függvény lefutásának olyan változását lehet elérni, melyből arra lehetett következtetni, hogy a depolarizáló körülmények hatását kiküszöbölő extrapolálási műveletek elvégzése után ezen elektronátmenet területén is a p értéke egyetlen határértékhez fog tartani [27]. Feltételezéseink szerint ugyanis a polarizációs foknak a hosszuhullámu sáv területén való változását - az idevonatkozó közlemények alapján [20] - a szekundér fluoreszcencia depolarizáló hatásának és a kon-

centrációs depolarizációnak a figyelembevételével küszöbölhetjük ki. Ilyen módon, mint azt az előzőekben bemutattuk /1. 46. oldal/, sikerült is a

$$P(\lambda, \eta) = \lim_{\tau \rightarrow 0} p^*(\lambda, \eta)$$

összefüggés által definiált függvény alakjában - ha a koncentrációra vonatkozó egyéb megkötéseket betartottuk - a kísérleti körülményektől független alakban előállítani a polarizációs spektrumot. A mérésekben még jelentkező bizonytalanság miatt is, és a mérési pontok ki nem elégítő számából eredő bizonytalanság miatt is, a hosszuhullámu szakaszon konstans p létezését tételeztük fel. A polarizációs spektrumnak a hosszuhullámu abszorpciós sáv területére eső szakasza, újabb vizsgálataink szerint azonban - az eddigi elképzelésektől merőben eltérő - lépcsős függvény alakot mutat.

Igaz ugyan, hogy a 200-800 $m\mu$ -os tartományban a közölt energia nagyrészt a molekulák könnyebben gerjeszthető elektronjainak gerjesztését eredményezi, viszont ezzel egyidejűleg létrejönnek bizonyos vibrációs átmenetek is, melyek az elektrongerjesztési sáv igen jellegzetes megváltozását eredményezhetik. Mint ismeretes, egy-egy tiszta elektronátmenet tulajdonképpen egyetlen frekvenciához lenne hozzárendelhető, de ezen diszkrét frekvencia-értéknek a kitűzése éppen a már említett vibrációs

tulajdonságok miatt nehézségekbe ütközik. Ugyanis az egyébként más elektronátmenetek szuperpozíciójától mentes sávok is kiszélesednek és a nagyobb frekvenciájú oldalukon elnyulnak /az esetek csak igen csekély hányadában mutatnak vibrációs szerkezetet/. Ezt a jelenséget általában az organikus festékek - így az általunk vizsgált festékek - hosszuhullámu sávjainak esetében is jól láthatjuk.

Az abszorpciós spektrum hosszuhullámu sávja szerkezetének kialakulásával kapcsolatban az alábbi megfontolásokat a későbbiek megértése érdekében célszerűnek látszik végrehajtani [30].

Mint ismeretes, az elektronállapotok energianívóit részállapotokra bonthatjuk úgy, hogy ezen energiaszintek egymástól a magrezgési kvantumszámban, v -ben különbözzenek. A közölt fényenergia hatására bekövetkező változást - ilyen finomabb strukturát feltételezve - a molekulának valamelyik rezgési nívóról valamely más rezgési nívóra való gerjesztésével magyarázhatjuk. Tételezzük fel ugyanis, hogy az alapállapot v'' kvantumszámú termajéről az első gerjesztett állapot v' kvantumszámú termajére emelkedik a rendszer, akkor az abszorbeált vagy fordított irányban, az emittált fény frekvenciája a

$$h\nu_{v''v'} = W_{1v'} - W_{0v''} = W_1^0 - W_0^0 + h \sum \left[\left(v_k' + \frac{1}{2} \right) \nu_k' - \left(v_k'' + \frac{1}{2} \right) \nu_k'' \right]$$

egyenlettel adható meg. Ez azt fejezi ki, hogy egy mo-

lekuláris rendszer energiaváltozásakor az elektronenergia változásán kívül még magrezgési energiaváltozás is történik, mely ezen egyenlet által definiált frekvenciánál magrezgési sávok formájában jelentkezik a spektrumban. Nem minden magrezgési energia mutatható azonban ki a spektrumban, mivel az átmenetek gyakoriságát megadó egyenletekben szereplő átmeneti momentum megadott v'' esetében csak korlátozott számú v'' -re nagy és fordítva; továbbá, mert a kiindulási termék foglaltságának valószínűsége csak ezen termék csekély hányadánál számottevő.

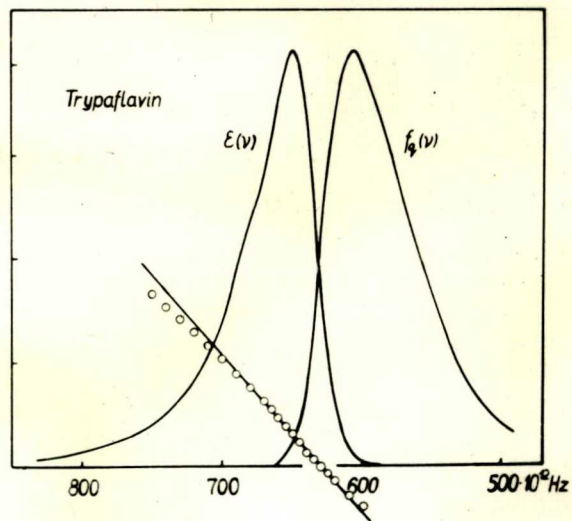
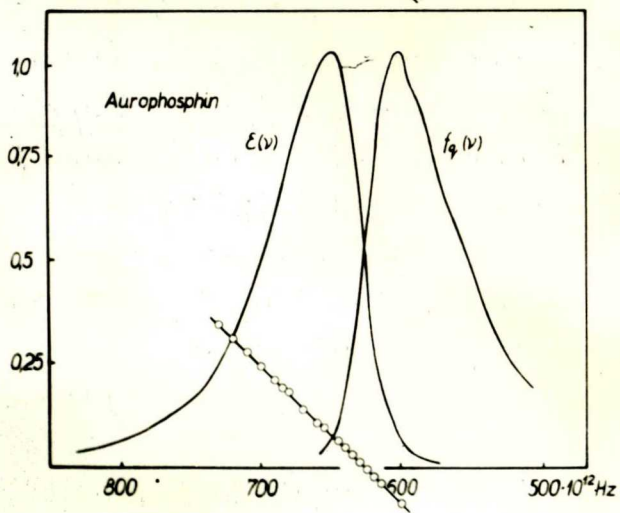
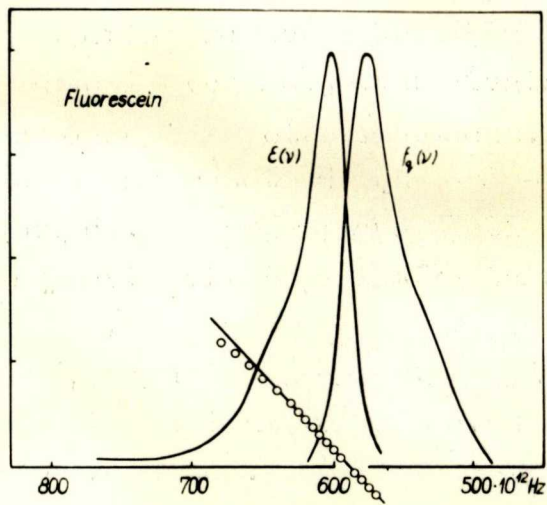
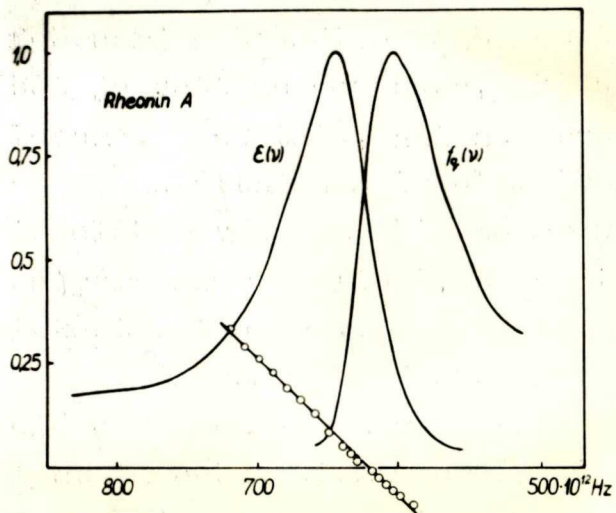
A fentiek magyarázataként meg kell jegyeznünk, hogy egy kvantungazdag elektronátmenet kapcsán az atommag impulzusa és helye változatlan marad. Az új elektronállapot egyensúlyi helyzete végülis a magkoordináták bizonyos értékeivel tér el, mivel a mag több különböző sajátfrekvenciájú rezgés eredőjeként jelentkező rezgőmozgást végez. Ez azt jelentené, hogy az elektronátmenetet csak egyetlen magrezgési term kísérhetné. A kvantummechanika megállapítása szerint azonban a mag helyzetének és impulzusának meghatározatlansága miatt nem beszélhetünk két jól definiált rezgési term közötti átmenetről. A molekula ugyanis sem nyugalomban, sem meghatározott konfigurációban nem található, mivel a "rezgésmentes" termben is számolnunk kell u.n. nullpont rezgéssel, illetve az ehhez tartozó nullpont energiával. Látható te-

hát, hogy elvileg bármely termkombinációban létrejöhetne magrezgési átmenet, mivel azonban csak bizonyos átmenetek létezését tudjuk kimutatni, fel kell tételeznünk, hogy az átmeneti valószínűség a rezgési terméknek csak csekély számára nézve nagy.

Annak ellenére, hogy mint tudjuk, a polarizációs spektrum egy-egy elektronátmenet területén általában constans p értékkel rendelkezik, továbbá hogy a tükörszimmetria teljesülése, pl. a LJOVSIK-féle ábrázolásmód mellett /IV.7. ábra/, több elektronátmenet létezését ezen a szakaszon nem valószínűsít, a polarizációs spektrum mégis a bemutatott alakokkal rendelkezik, talán már az eddigiek alapján is érthető, de még jobban rávilágíthatunk a jelenség lényegére, ha PRINGSHEIM [31] megfontolásait is alkalmazzuk erre az esetre.

Azoknál az oldatoknál, amelyeknek az abszorpciós és az emissziós spektrumai egymásra nézve tükörszimmetrikusak, kézenfekvőnek látszik feltételezni, hogy az oldott - sokatomos - molekulák vibrációs termrendszere a spektrumok értelmezése szempontjából egy olyan kétatomos molekula termrendszerével helyettesíthető, amelynek a vibrációs frekvenciája és az anharmonicitása a gerjesztett állapotban ugyanakkora, mint az alapállapotban. PRINGSHEIM ezt az ω vibrációs frekvenciát a többatomos molekula predomináns frekvenciájának nevezi.

Némely többatomos molekula, mint pl. a benzol,



IV.7. ábra

antracén is ezen csoportba tartoznak; ezekben az esetekben a predomináns frekvencia létezése az abszorpciós spektrum strukturáltságát is okozza. Az antracénnal végrehajtott tájékozódó jellegű vizsgálataink szerint a polarizációs spektrum az abszorpciós spektrumban lévő részletsávoknak megfelelő strukturáltságot mutatott /azaz a molekula Raman Spektrumából is meghatározott 1400 cm^{-1} -es totálszimmetrikus rezgések [32] kimérhetőek voltak/.

Ha már most a fentiek alapján - a tükör szimmetria teljesülése mellett - feltételezzük, hogy nem egy egész elektronsáv, hanem csak egy-egy részletsáv területén konstans a polarizációs fok, akkor a $p(\lambda)$ strukturáltsága értelmezhetőnek látszik. Ez az értelmezés kiterjeszhető azokra a fluoreszkáló anyagokra is, amelyek oldatainak abszorpciós és emissziós spektrumai nem mutatnak az antracénhez hasonló strukturáltságot, a predomináns frekvencia létezése ugyanis nem vonja szükségképpen maga után a spektrumok strukturáltságát; a vibrációs részletsávok összemosódnak, ha a sáv szélességük viszonylag nagy.

6. A polarizációs spektrum vibrációs szerkezetének ismeretése és az abból levonható következtetések

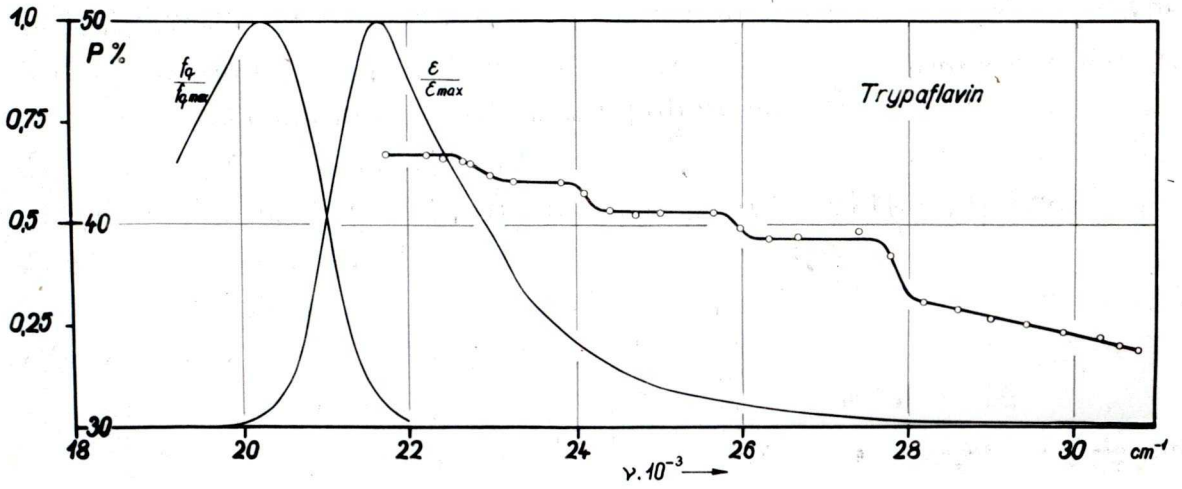
A vizsgált anyagok polarizációs spektrumaira vonatkozó mérési eredményeinket a IV.8., IV.9., IV.10., IV.11.

ábrán mutatjuk be. Ezeken az ábrákon az abszorpciós spektrumok hosszuhullámu sávja és a tiszta elektronátmenet környezetében felrajzolt emissziós spektrum mellett a polarizációs spektrum hosszuhullámu szakaszát láthatjuk frekvencia-függésben ábrázolva. A hosszuhullámu abszorpciós sávnak a nagyobb frekvenciák felé eső enyhébb meredekséggel csökkenő ága mentén a polarizáció fok lépcsős változása figyelhető meg.

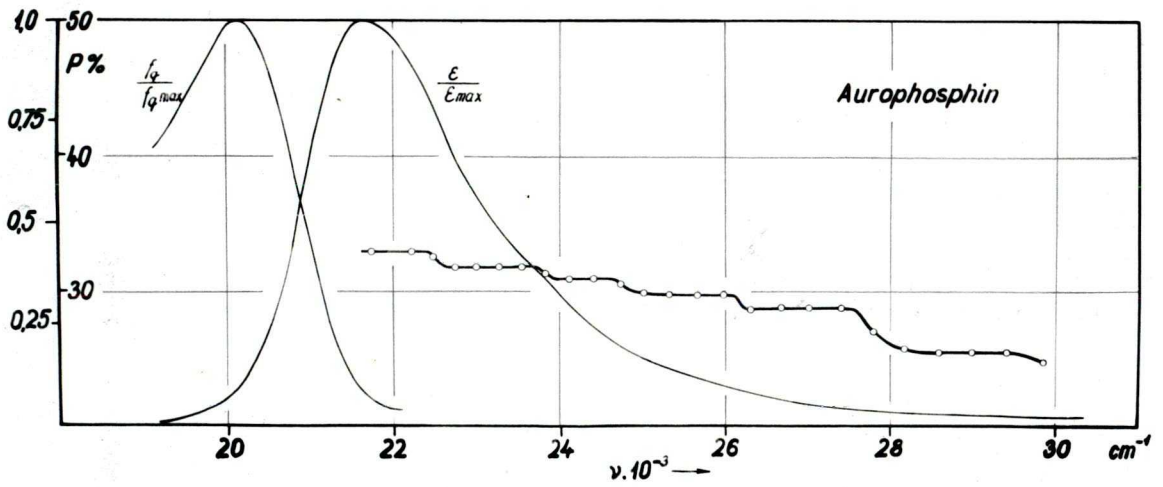
A IV.4. táblázat /1. 9o. oldal/ a IV.8., IV.9., IV.10., IV.11. ábrákon bemutatott polarizációs spektrumokból kimérhető vibrációs frekvenciákat foglalja össze. Ezeket az értékeket azzal a megjegyzéssel mutatjuk be, hogy mivel méréseinket - a longitudinális megfigyelés miatt az átfedési szakasszon fellépő nehézségek következtében - az abszorpciós maximum környezetében abbahagytuk, a negyedik oszlopban lévő értékek a tükörszimmetrikus összefüggés segítségével meghatározott, a tiszta elektronátmenet frekvenciájával ν_{el} - vel, megállapított valószínű értékek. A tiszta elektronátmenet kitűzése után felmerül a kérdés, vajon melyik sáv lesz a legrövidebb hullámhosszu vibrációs részlet-sáv? Ha az abszorpciós és polarizációs spektrum együttes vizsgálata azt mutatta, hogy az emittáló oszcillátorral legnagyobb szöget bezáró abszorpciós oszcillátor gerjesztésének megfelelő szakasz és a hosszuhullámu sáv között más elektronátmenetre nem lehet számita-

IV.4. Táblázat

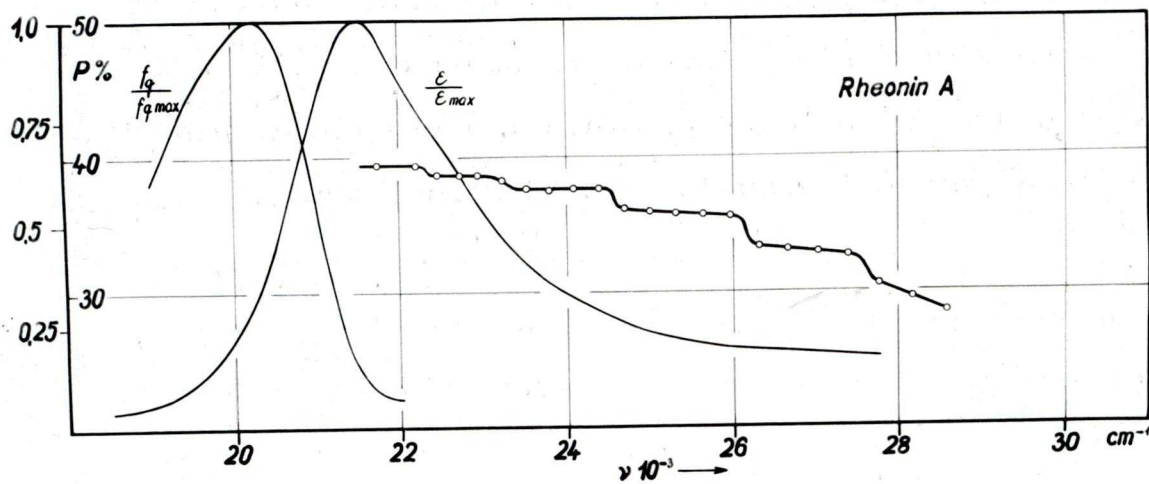
	Hullámegység /cm ⁻¹ / és hullámhossz /mμ /						
Trypaflavin	21030 475,5	22026 454		23474 426	25062 399	26991 370,5	29673 337
Aurophosphin	20898 478,5	21978 455	23148 432	24271 412	25477 392,5	26917 371,5	29200 342,7
Rheonin A	20876 479	21834 458	22779 439	23923 418	25380 394	26863 372,2	28169 355
Fluoreszcein	19660	20408 490	21857 457,5	23121 432,5	24540 407,5	25974 385	



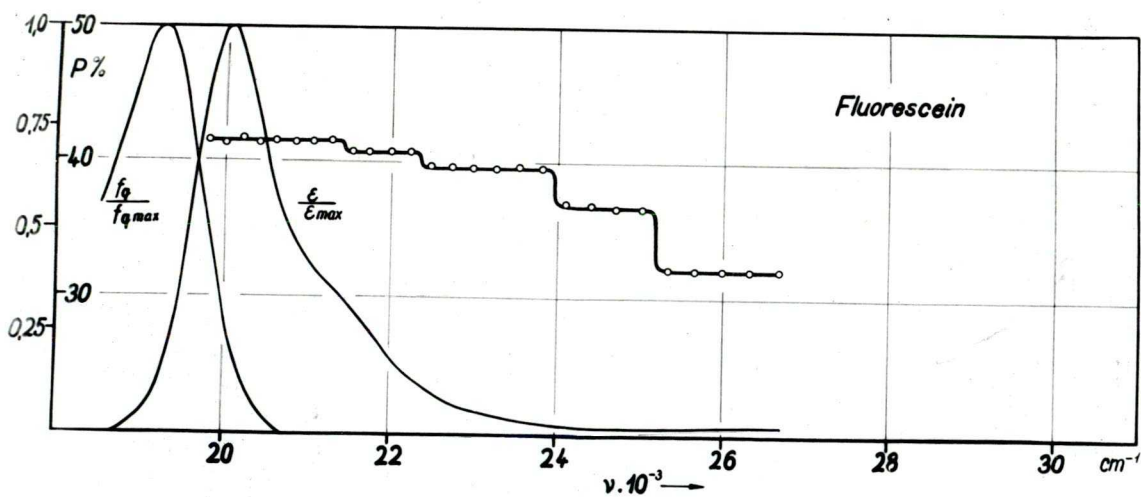
IV.8. ábra



IV.9. ábra



IV.10. ábra



IV.11. ábra

ni, akkor az utolsó vibrációs sáv kitűzése nem okozott nehézséget. Mint pl. a tripaflavin és aurophosphin esetében, ahol az abszorpciós spektrum igen alacsony ϵ értékei, és a polarizációs spektrum szabályos változása erre engedett következtetni. Míg ha a polarizációs spektrum lefutása alapján kétségeink merülhetnek fel, amit az abszorpciós spektrum alakja és a molekula szerkezete is alátámasztani látszik - mint pl. a rheonin A esetében - akkor a polarizációs lépcsők kombinálásával kiszámított, a vibráció következtében létrejövő szögi eltérés alapján határozhatjuk meg a kérdéses vibrációs sávot.

A IV.4. táblázatot tanulmányozva kitűnik, hogy a három akridin típusu festék esetében a vibrációs frekvenciák bizonyos mértékű összetartozását lehet megállapítani. Különösen jól látszik ez az aurophosphin és a rheonin A esetében. A tripaflavinnál egy vibrációs átmenet kiesése mellett a frekvenciák nem túl nagy elhangolódása tapasztalható. Ha mármint a gondolatot a visszajára fordítjuk és a tripaflavint, mint eddig is tettük, alapváznak tekintjük, azt mondhatjuk, hogy az alapváz továbbépítése egy új vibrációs átmenet létrejöttét, a szubsztitúció módja pedig a vibrációs frekvenciák eltolódását okozza. A táblázat azonos oszlopaiba írt értékek monoton változásával azonos értelmű változás ta-

pasztható a hosszuhullámu abszorpciós sávon is, fizikai realitásának azonban eddig nem tudtunk számszerű kifejezést adni, a polarizációs spektrum tanulmányozása - amint látjuk - módot nyujt erre.

Megállapítható továbbá, hogy hetero atomot tartalmazó, szubsztituensekkel ellátott vegyületeknél, a spektrum mentén haladva, még csak közel azonos vibrációs sáv távolságokat sem lehet találni. Feltételezhetően ezt az - anthracénhez képest tapasztalható - elhangolódást a molekula szerkezetének megváltozásával, azaz az egyes atomcsoportok saját frekvenciáinak szuperponálódásával, kell kapcsolatba hozni. Ezen felfogásunk bizonyítékeként fogható fel az aurophosphin és rheonin A esetében az újabb benzolgyűrű bevitelekor jelentkező újabb vibrációs sáv fellépte. Ezek alapján úgy látszik, hogy ha mód nyílnék a vibrációs frekvenciák behatóbb vizsgálatára, azaz a molekula predománns rezgéseinek ismeretében a szuperponálódó frekvenciák analizisére, egy-egy vegyületcsoport továbbépítésénél egy-egy új szubsztituens a molekula eredeti tulajdonságaira kifejtett befolyásának tanulmányozása válnék lehetővé. Ezen vizsgálatainkat elsősorban az anthracén és az anthracén spektrumához hasonlóan jól strukturált abszorpciós spektrummal rendelkező anyagok vizsgálatával fogjuk tudni valószínűleg eredményesen végrehajtani.

Az eddigiekben, amikor a vibrációs polarizációs fokról és a legrövidebb hullámhosszu vibrációs átmenet kitűzéséről beszéltünk, külön ugyan nem említettük, de a polarizációs fok változását, mégpedig lépcsősen monoton változását tételeztük fel, megfelelően az egyes vibrációs átmenet frekvenciatartományának /l. IV.8., IV.9., IV.10., IV.11. ábra/. A IV.5. táblázatban /l. 96. oldal/ az előbbi meggondolások alapján kitűzött tiszta elektronátmenet és a polarizációs spektrum alapján kimutatható legrövidebb hullámhosszu vibrációs részletsáv hullámhossza és a hozzájuk tartozó p értékek mellett feltűntettük az ezen polarizációs fokoknak megfelelő - az abszorpciós oszcillátoroknak az emittáló oszcillátorral bezárt - α szögeket, valamint egy-egy anyagnál ezen α értékek különbségét, $\Delta\alpha$ -t. Ha a polarizációs foknak a változásához a molekula polarizálhatóságának, tehát elektromos töltésének irány szerinti változását rendeljük hozzá, akkor a $\Delta\alpha$ érték azt az eltérést kell hogy jelentse, amellyel az abszorpciós oszcillátor az emittáló oszcillátorral bezárt szögtől eltér a molekula vibrációs átmeneteinek gerjesztése következtében. Ezen $\Delta\alpha$ értékkel számított polarizációs fok - a szekundér fluoreszcenciának a ν_{el} környezetében csekély mértékben fokozódó depolarizáló hatása ellenére is 1/ - jó egye-

1/ A szekundér fluoreszcencia depolarizáló hatásának ki-
küszöbölését célzó hosszadalmas és fáradságos számítások helyett ugyanis a rétegvastagságnak alkalmas megválasztásával küszöböltük ki, illetve csökkentettük le a hibahatáron aluli értékűvé a fenti hatást.

IV.5. Táblázat

	Trypaflavin		Aurophosphin		Rheonin A		Fluoreszcein	
i	1	2	1	2	1	2	1	2
λ_i	337,5	460	345	460	355	460	380	505
P_i	35,08	43,36	25,40	32,81	30,00	39,42	31,14	41,5
α_i	$28,33^\circ$	$18,65^\circ$	$36,77^\circ$	$30,26^\circ$	$32,97^\circ$	$23,77^\circ$	$31,99^\circ$	$21,26^\circ$
$\Delta\alpha$	$9,68^\circ$		$6,51^\circ$		$9,20^\circ$		$10,73^\circ$	

zésben áll a mérési pontjaink súlyvonala meghosszabbítá-
sának és a ν_{em} -nek^{2/} megfelelő frekvenciát jelző vonal
metéspontjánál leolvasható polarizációs fokkal. Hason-
ló módon való határpolarizáció meghatározást SZEVCSENKO
[33] az emissziós spektrum területén végzett kiértékelés-
nél használta látszólag megnyugtató eredménnyel, de a
fluoreszcencia spektrum leszálló ágának területén fel-
lépő és egyre fokozódó mérési nehézségek miatt az esetek
többségében kétségtelenül fennálló tükörszimmetria elle-
nére is kétséges a vibrációs tartomány helyes kitűzésé-
nek lehetősége.

A polarizációs spektrumnak az eddigieknél szigo-
rubb kísérleti feltételek mellett való mérésével tehát
kimutattuk az abszorpciós spektrum hosszuhullámu sáviá-
nak vibrációs szerkezetével való szoros összefüggését.
Ha figyelembe vesszük azt a körülményt, hogy vizsgálata-
inkat nem egyetlen vegyületen, hanem különböző típusu és
töltésüket tekintve különböző jellegű organikus molekulá-
kon - az akridin típusu kation jellegű tripaflavinon,
aurophosphinon és rheonin A-n, a xanthén típusu anion-
jellegű fluoreszceinen és a kifelé semleges anthracénen
végeztük, a fenti összefüggés általános érvényessége lega-
lábbis konjugált kettős kötést tartalmazó organikus mole-
kulák esetében nagyon valószínűnek látszik.

2/ ν_{em} jelenti a megfigyelt fluoreszcencia fény frek-
venciáját.

A vizsgálati módszer további lehetőségeire rámutatva szeretnénk megjegyezni, hogy a tükörszimmetriatörvény teljesülése esetén, véleményünk szerint, az emissziós spektrum oldalán is hasonlóan - tükörszimmetrikusan - strukturált polarizáció fokbeli változást kell kapnunk. A tükörszimmetrikus polarizációs spektrum analitikus vizsgálata után pedig az abszorpciós és emissziós vibrációs átmenetekben résztvevő nivók kísérleti adatok alapján való tanulmányozása lesz lehetséges. Az előzőek alapján úgy látszik, hogy a polarizációs spektrumok analitikus vizsgálata az összetett molekulák kvantumugrásai FRANK-CONDON elméletének finomítását is lehetővé fogja tenni.

A polarizációs spektrumnak az abszorpciós spektrum hosszuhullámu sávja területén mutatkozó változásából, amint láttuk, a konjugált kettős kötéseket tartalmazó organikus molekulák vibrációs tulajdonságaira értékes felvilágosítást nyerhetünk. Mivel ezen, az eddigi módszereknél lényegesen egyszerűbb, módszer alkalmazása néhány vitás kérdés eldöntése mellett igen értékes támogatást nyújthatna a rendszeres molekulaszervezet-kutatásnak, annak mind elméleti, mind pedig kísérleti körülményeinek továbbfejlesztése nagyon kívánatos lenne.

Összefoglalás

Vizsgálataink eredményeit a következőkben összegezhettük:

1/ Az összetett organikus molekulák elektrongerjesztési folyamatainak az abszorpciós és polarizációs spektrumok alapján való értelmezése érdekében a polarizációs spektrumnak egy újabb definícióját adtuk. Ez a fenti két spektrum összehasonlítását és így egységes szemlélet alapján való tárgyalását teszi lehetővé. Figyelembe veszi ugyanis az oldat koncentrációjának és viszkozitásának a polarizációs fok spektrum mentén való változására gyakorolt hatását. Felhívtuk továbbá a figyelmet a szekundér fluoreszcencia depolarizáló hatása figyelembevételének fontosságára is.

2/ A korrigált polarizációs spektrum segítségével kitűzött elektronátmenetek hullámhossz-értékeinek felhasználásával az abszorpciós függvényeket a Gauss-görbék összegeként állítottuk elő; a haranggörbék paramétereinek, továbbá a $P / \lambda, \eta /$ értékeinek felhasználásával viszont a korrigált polarizációs spektrummal jó egyezésben lévő értéksorozatot sikerült számítani. Ezzel a két spektrum kölcsönös összehasonlíthatóságát bizonyítottuk. Így tehát a polarizációs spektrum az egyes elektronátmenetek hullámhosszának kitűzésére - még azon a szakaszon is, ahol az abszorpciós spektrum ezt nem teszi lehetővé - alkalmas módszernek bizonyult. Ezzel a különböző kvantummechanikai közelítő számítási mó-

dokkal meghatározott, az elektronátmenetek hullámhosszára vonatkozó értékek közvetlen kísérleti ellenőrzésére nyílik lehetőség.

3/ A fenti eredmények figyelembevételével, továbbá egy alkalmasan megválasztott vegyületen végzett méréseink alapján rámutattunk a polarizációs spektrum eddig ismert kvantummechanikai előállításának ki nem elégitő voltára, és néhány rövid megjegyzés formájában utaltunk azokra a körülményekre, melyek figyelembevételével valószínűleg megnyugtatóbb eredményt lehetne elérni.

4/ Az abszorpciós spektrum hosszuhullámu szakaszának összevetése a polarizációs spektrummal, lehetővé tette a hosszuhullámu abszorpciós sáv vibrációs átmeneteinek meghatározását. Az antracén polarizációs spektrumából eddig a RAMAN spektroszkópiai mérésekből ismert totáliszimmetrikus frekvencia-értékeket meg tudtuk határozni. További mérési adataink arra mutatnak, hogy a vibrációs frekvenciák változása törvényszerűen követi a molekula szerkezetének megváltozását.

Ezen a helyen is köszönetet kívánok mondani Dr. BUDÓ ÁGOSTON professzor urnak, a szegedi Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete igazgatójának, az Akadémia r. tagjának, hogy a fenti vizsgálatok elvégzését lehetővé tette, továbbá dr. KETSKEMÉTY ISTVÁN docens urnak, az értekezés összeállításánál nyújtott támogatásáért.

Irodalom

- [1] KORTUM, G.: Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Springer Verlag 1948.
- [2] KUHN, H.: Helv. Chim. Acta, XXXI, 1441 /1948/.
- [3] DILTHEY, W.: J. prakt. Chem., 2, 109, 273 /1925/;
WITZINGER, R.: Angew. Chem., /1926/
564; J. prakt. Chem., 157, 129 /1941/;
HAUSSER, K.W. und R. KUHN: Z. phys.
Chem. B, 29, 363, 371, 378, 384, 391,
417 /1935/; SCHWARZENBACH, G.: Z. f.
Elektrochem., 47, 40 /1941/.
- [4] SOMMERFELD, A.: Zeitschr. f. Phys., 47, 1 /1928/.
- [5] KUHN, H.: Chimia, 4, 203 /1950/.
- [6] KUHN, H.: Z. f. Elektrochem., 53, 165 /1949/.
- [7] MORSE, P.M.: Phys. Rev., 35, 1310 /1930/.
- [8] KUHN, H.: Helv. Chim. Acta, XXXIV, 2371 /1951/.
- [9] LJOVSIN, W.L.: Zeitschr. f. Phys., 26, 274 /1924/.
- [10] FRÖHLICH, P.: Zeitschr. f. Phys., 35, 195 /1925/.
- [11] WAWILOW, Sz.I.: Zeitschr. f. Phys., 55, 690 /1929/.
- [12] JABLONSKI, A.: Bull. Acad. Sci. Pol., A 137, 14
/1934/.
- [13] FEOFILOV, P.P.: J. Phys. URSS, 7, 68 /1943/.
- [14] LAFFITTE, E.: Thésés. Paris. 1954 série A n° 2663.
- [15] JABLONSKI, A.: Zeitschr. f. Phys., 96, 238 /1935/.
Acta Phys. Pol., 5, 271 /1936/.
- [16] PERRIN, F.: Ann. de Phys., 12, 169 /1929/.
Acta Phys. Pol., 5, 335 /1936/.

- [17] ФЕОФИЛОВ, П.П., Б.Я. СВЕШНИКОВ, : ЖЭТФ, 10, 1372 /1940/.
- [18] ВАВИЛОВ, С.И.: Микроструктура света /Москва, 1950/.
- [19] JABLONSKI, A.: Acta Phys. Polon., 14, 295 /1955/.
- [20] BUDÓ, A., I. KETSKEMÉTY, E. SALKOVITS und L.GARGYA:
Acta Phys. Hung., 8, 181 /1957/.
- [21] GHOSH, I.C. und S.B. SENGUPTA: Z. phys. Chem., B.,
41-42, 118 /1938/.
- [22] GÁTI, L., L. SZALAY: Acta Phys. et Chem. Szeged,
5, 87 /1959/.
- [23] DOMBI, J., R. HORVAI: Acta Phys. et Chem. Szeged,
2, 9 /1956/.
- [24] WILLE, H.: Optik, 2, 84 /1952/.
- [25] СПЕКТОРОВ, А.: ДАН СССР, 65, 485 /1949/.
- [26] СЕВЧЕНКО, А.Н.: Труды ГОИ, 14, 65 /1941/.
- [27] KETSKEMÉTY, I., N. MAREK und B. SÁRKÁNY: Acta Phys.
et Chem. Szeged, 4, 21 /1958/.
- [28] MITRA, S.M.: Ind. Journ. Phys., 8, 171 /1933/.
- [29] ФЕОФИЛОВ, П.П.: Успехи Физ. Наук, 36, 417 /1948/.
- [30] FÖRSTER, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen
/Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen.
1951/.
- [31] PRINGSHEIM, P.: Fluorescence and Phosphorescence
/Interscience Publishers, Inc.,
New York 1949/.
- [32] KORTUM, G. und B. FINCKH: Z. phys. Chem. B., 52,
263 /1942/.
- [33] СЕВЧЕНКО, А.Н., Г.П. ГУРИНОВИЧ, : Доклады Акад. Наук
СССР, 126, 979 /1959/.

