

Diss. B 894

József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai és  
Biofizikai Tanszék

A sugárzás nélküli energiaátadás  
tanulmányozása micellarendszerekben

Doktori disszertáció

R ó z s a Z s u z s a n n a

S Z E G E D  
1973

1953. 05.

Diss. B 894



## TARTALOMJEGYZÉK

I.	Bevezetés .....	2
II.	A sugárzásnélküli energiaátadás elméletéről	
	1. A Förster-féle induktív rezonanciás energiaátadás .....	7
	2. A Förster-elmélet Ketskemény-féle értelmezése .....	9
	3. A Förster-elmélet alkalmazhatóságának kritériumai .....	12
	4. A sugárzásnélküli energiaátadás feltételei a fotoszintetizáló rendszerekben .....	13
III.	Modellrendszerek	
	1. Modellrendszer alkalmazásának létjogosultsága a fotoszintézis-kutatásban .....	15
	2. Ismertebb modellrendszerek .....	16
	3. A micellák kialakulásának feltételei, micellatípusok .....	18
	4. A kritikus micella koncentráció és a meghatározására szolgáló módszerek .....	22
	5. A micellarendszer mint modell .....	24
IV.	Az alkalmazott modell összetétele, kísérleti módszerek	
	1. A festékek és a detergens tulajdonságai ....	26
	2. Az oldatok előállítása .....	28

3. A vezetőképesség mérése .....	29
4. Az abszorpciós spektrumok felvétele .....	30
5. A lumineszcencia spektrumok meghatározása ..	31
V. Kísérleti eredmények, diszkusszió	
1. A vezetőképességmérés eredményei .....	34
2. A festék-detergens rendszerek abszorpciós tulajdonságai .....	36
3. A vizsgált rendszerek fluoreszcencia spektrumai .....	56
4. Az abszorpciós és lumineszcencia spektru- mok közötti kapcsolatról .....	70
VI. Összefoglalás .....	76
Felhasznált irodalom .....	79

## I. BEVEZETÉS

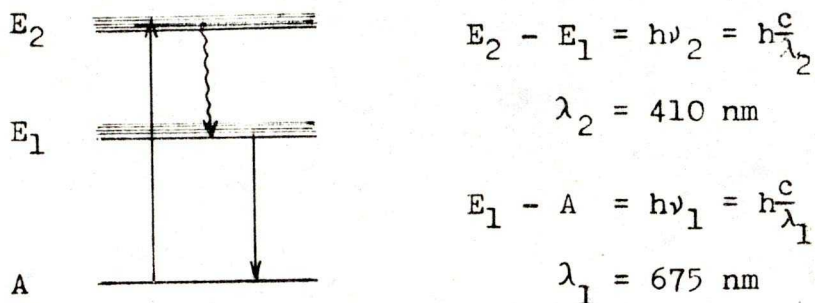
A micellarendszerek meghatározott strukturával bíró detergens oldatok, melyekbe ha megfelelő festékeket viszünk, a fotoszintetizáló in vivo szervezetek modellezésére alkalmas rendszert kapunk. A fotoszintézis fizikai folyamatában igen fontos szerepe van az energiaátadás jelenségének.

A fotoszintézis két reakciós folyamat: az első reakció fizikai, a második kémiai folyamat. A fotoszintézis fizikai folyamata lényegében abból áll, hogy a fotoszintetizáló rendszer fényenergiát abszorbeál, és az így felvett energia valamilyen módon eljut a kémiai reakciócentrumhoz. A fotoszintézis szempontjából a 300-950 nm közötti spektrumtartományba eső sugárzás hatásos, mivel a fotoszintetizáló in vivo rendszerek pigmentjei általában ebben a hullámhossz tartományban rendelkeznek jelentős abszorpcióval. A pigmentek közül legfontosabb szerepe a klorofill "a"-nak van, mivel a fotoszintézis szempontjából csak a klorofill "a" által felvett fényenergia hatékony. A többi pigment - az ún. járulékos pigmentek - szerepe lényegében arra korlátozódik, hogy

abban a spektrumtartományban nyelik el a fényenergiát, amelyben a klorofill "a" gyakorlatilag nem abszorbeál /1/. A járulékos pigmentek által elnyelt fényenergia az elnyelés helyétől pigmentről-pigmentre adódva vándorol /2/, /3/; míg a klorofill "a"-hoz, ill. a kémiai reakciócentrumhoz eljut.

A klorofill "a" a látható szinképtartományban két fő abszorpciós sávval rendelkezik: az egyik a 410 nm-nél lévő ún. Soret-sáv, a másik a 675 nm-nél található vörös sáv. A járulékos pigmentek abszorpciós spektrumai a 410-675 nm közötti tartományt fedik át. Mivel a fotoszintézis szempontjából csak a klorofill "a" által felvett energia hasznos, ezért a rendszer által abszorbeált fényenergiának el kell jutnia a klorofill "a"-hoz, pontosabban  $E_1$  energianivóra kell azt gerjesztenie /ld. 1. ábra/ ahhoz, hogy a fotokémiai reakció meginduljon. Attól függően, hogy a fotoszintetizáló rendszer melyik komponense abszorbeálja a fényt, az energiavándorlás lehet intramolekuláris vagy intermolekuláris.

Intramolekuláris energiavándorlás megy végbe a rendszerben akkor, ha a fotoszintetizáló rendszer 410 nm körüli hullámhossz tartományba eső sugárzást abszorbeál. Az ilyen hullámhosszu fényt ugyanis legnagyobb valószínűséggel a klorofill "a" abszorbeálja, amely ennek következtében  $E_2$  energiaszintre gerjesztődik /1. ábra/. Az  $E_2$ -ről az  $E_1$  energiaszintre való átmenet általában sugárzás nélküli és energetikai okokból mindig



1. ábra

létrejön. Az alapállapot /A/ és az első gerjesztett állapot / $E_1$ / energiakülönbsége kitüntetett szereppel bír a fotoszintézis folyamatában, mivel éppen ez az energiakvantum, ill. ennek egész számu többszöröse az, amely legnagyobb valószínűséggel megindítja a fotokémiai reakciót.

Intermolekuláris energiavándorlás olyan pigmentlánc rendszerben alakul ki, amelyben az energia - termodinamikai okok miatt - mindig a hosszabb hullámu abszorpciós sávval rendelkező pigmentnek adódik át, míg nem eljut a klorofill "a"-hoz. Ez az energiaátadás irreverzibilis folyamat, így a reakciócentrumban felhalmozódhatnak az abszorbeált fotonok.

Ismereteink szerint a fotoszintetizáló rendszerekben az energiaátadás két formában mehet végbe: elektronvándorlással és induktív rezonancia útján /4/,/5/.

Az előbbi esetben a klorofill molekula gerjesztési energiájának egy része közvetlenül töltés formájában van jelen, és a kémiai reakcióban hasznosul. Az utóbbi során viszont az abszorbeált fénykvantum molekuláról-molekulára vándorol. Ezt a folyamatot nevezzük más néven sugárzás nélküli energiaátadásnak. Elméleti megfontolások és kísérleti eredmények szólnak amellett, hogy a fotoszintetizáló in vivo rendszerekben az energiaátadás induktív rezonancia útján megy végbe /6/-/10/.

Munkánk során annak tanulmányozását tűztük ki célul, hogy a sugárzás nélküli energiaátadás elmélete - melyet elsősorban lumineszkáló oldatokra dolgoztak ki - alkalmazható-e, ill. milyen módosításokkal alkalmazható a fotoszintetizáló in vivo szervezeteket modellizáló micellarendszerek esetében. Ezek a vizsgálatok elősegíthetik a sugárzás nélküli energiaátadás mechanizmusának jobb megismerését a jól definiált strukturával rendelkező rendszerekben, más szempontból hasznos információkat nyújthatnak a fotoszintetizáló rendszerekben végbemenő energiaátadási folyamatokról is.

Célkitűzésünk megvalósítása érdekében áttekintjük a rezonanciás energiaátadásról szóló elméletet, röviden szólunk arról, hogy mi indokolja a fotoszintézis-kutatásban a modellrendszerek alkalmazását, ismertetjük



az általunk alkalmazott micellarendszert. Ezután rátérünk az alkalmazott kísérleti berendezések és módszerek bemutatására, ezt követi a kísérleti eredmények ismertetése és a diszkusszió.

## II. A SUGÁRZÁSNÉLKÜLI ENERGIAÁTADÁS ELMÉLETÉRŐL

### 1. A Förster-féle induktív rezonanciás energiaátadás

A sugárzás nélküli energiaátadás jelensége már az 1920-as évek óta ismert, és azóta számos kutató próbálta meg a jelenséget értelmezni. Az irodalomban legelfogadottabb Försternek az induktív rezonancián alapuló elmélete /11/. FÖRSTER /12/ a molekulákban lejátszódó elemi folyamatok vizsgálatából indul ki, és az oldatban lévő gerjesztett, valamint az ennek közelében lévő gerjesztetlen molekula közötti közvetlen elektrodinamikai kölcsönhatással értelmezi az energiaátadást. A gerjesztési energia átadásának gyakoriságára olyan összefüggést állapít meg, amelyben a kölcsönhatásban lévő molekulák kísérletileg meghatározható jellemzői /abszorpció, emisszió, csillapodási idő/ szerepelnek. Az oldatban lévő molekulákat dipól-oszcillátoroknak tekintve, számításai eredményeként a gerjesztett A és a tőle  $r$  távolságban lévő gerjesztetlen B molekula között létrejövő sugárzás nélküli energiaátadás  $P_{AB}$  gyakoriságára a következő összefüggés adódik:

$$P_{AB} = \frac{9\kappa^2 (\ln 10) c^4}{128\pi^5 n^4 N' \tau_e r^6} \int_0^{\infty} \xi(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (1)$$

ahol  $\kappa$  a két molekula egymáshoz viszonyított orientációjától függő, dimenzió nélküli állandó,  $c$  a fény terjedési sebessége vákuumban,  $n$  az oldat törésmutatója,  $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$ , azaz az egy millimol térfogatban lévő molekulák száma,  $\tau_e$  az átlagos természetes /kioltás nélküli/ csillapodási idő,  $\xi(\nu)$  a moláris dekadikus extinkciós koefficiens és  $f_q(\nu)$  az oldat fluoreszcencia-kvantspektruma.

Az (1) egyenletben szereplő konstansokat -  $r$  kivételével - egyetlen  $r_0$  konstansba foglalhatjuk össze, akkor:

$$P_{AB} = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{r_0}{r} \right)^6, \quad (2)$$

ahol  $r_0^6 = \frac{9\kappa^2 (\ln 10) c^4 \tau_e}{128\pi^5 n^4 N' \tau_e} \int_0^{\infty} \xi(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}$  és  $\tau_0$  a közepes csillapodási idő.

Az ilyen módon bevezetett  $r_0$  mennyiségnek igen szemléletes jelentés tulajdonítható, nevezetesen azzal a távolsággal egyenlő, amely távolságban lévő molekulák közötti energiaátadás gyakorisága egyenlő a természetes dezaktiváció gyakoriságával.

## 2. A Förster-elmélet Ketskemény-féle értelmezése

Az energiaátadás gyakoriságát megadó (1) egyenlethez Förster viszonylag hosszadalmas kvantummechanikai számítások útján jutott. Ugyanerre az eredményre vezet KETSKEMÉNY /13/ igen szemléletes tárgyalási módja, amely röviden a következőkben foglalható össze:

Legyen az A molekula  $t=0$  időpontban gerjesztett állapotban /2. ábra/. Annak a valószínűségét, hogy A a  $t=0$  időpillanatot követő  $\Delta t$  idő-intervallumban egy  $\Delta\nu$  frekvencia-intervallumba eső fluoreszcencia-kvantumot kisugározzon, a  $\tau_e$  "természetes csillapodási idő" és az  $f_q(\nu)$  normált fluoreszcencia-kvantumspektrum határozza meg:

$$w_{\nu}^e \Delta t \Delta \nu = \frac{1}{\tau_e} f_q(\nu) \Delta \nu \Delta t . \quad (3)$$

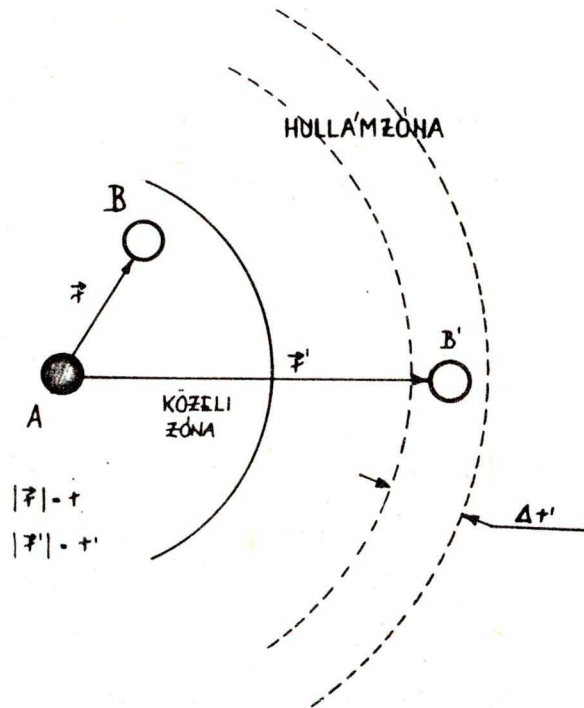
Az így kibocsátott foton az A molekulától  $r' (>> \lambda)$  távolságban, az A hullámzónájában lévő  $\Delta r'$  vastagságú gömbhéjban  $w_{\nu}^e \Delta \nu \Delta t k(\nu) \Delta r'$  valószínűséggel abszorbeálódik / $k(\nu)$ : az oldat abszorpciós koefficiense/.

Annak valószínűsége pedig, hogy a kibocsátott fotont egy, a  $\Delta r'$  vastagságú gömbhéjban lévő B' molekula abszorbeálja:

$$w_{\nu}^a(r) \Delta \nu \Delta t = \frac{w_{\nu}^e \Delta \nu \Delta t k(\nu) \Delta r'}{4\pi r'^2 c_M L \cdot 10^{-3} \Delta r'} =$$

$$= \frac{f_q(\nu) \Delta \nu \Delta t k(\nu)}{4\pi r'^2 c_M L \cdot 10^{-3} \tau_e}, \quad (4)$$

ahol  $c_M$  a mol/l-ben mért koncentráció,  $L$  a Loschmidt-féle szám.



2. ábra

Annak valószínűségét, hogy az emittált fotont az A molekula közeli zónájában lévő B molekula abszorbeálja, a következőképpen lehet meghatározni. Az oldat

molekuláit az abszorpció és az emisszió folyamata szempontjából elektromos dipól-oszcillátoroknak tekinthetjük, melyeknek abszorpciós teljesítménye és következésképpen az abszorpciós kvantumugrások gyakoriságának száma az elektromos térerősség amplitudójának négyzetével,  $(E^2)_\nu$  -vel arányos. Legyen  $w_\nu^a(r)\Delta\nu\Delta t$  annak a valószínűsége, hogy a  $\Delta t$  idő alatt a  $\Delta\nu$  frekvencia-intervallumban emittált fluoreszcencia-kvantumot az A-tól  $r$  ( $\ll \lambda$ ) távolságban, azaz az A közeli zónájában lévő B molekula elnyeli. Ez a klasszikus kvantumelmélet alapján úgy számítható ki, hogy a  $w_\nu^a(r')\Delta\nu\Delta t$  valószínűséget megszorozzuk az

$\frac{\overline{(E^2)}_{\nu r}}{\overline{(E^2)}_{\nu r'}}$  hányadossal /itt a felülvonás az A oszcillátor

tengelye és az  $\vec{r}$ , ill.  $\vec{r}'$  rádiuszvektorok kölcsönös elhelyezkedéseinek összes lehetséges esetére vonatkozó átlagolást jelenti/. Ezek szerint:

$$w_\nu^a(r)\Delta\nu\Delta t = \frac{\overline{(E^2)}_{\nu r}}{\overline{(E^2)}_{\nu r'}} w_\nu^a(r')\Delta\nu\Delta t =$$

$$= \frac{3c^4 r'^2}{16\pi^4 r^6 \nu^4 n^4} \frac{f_q(\nu)\Delta\nu\Delta t k(\nu)}{4\pi r'^2 c_M L \cdot 10^{-3} \tau_e} \cdot \quad (5)$$

$\Delta t$ -vel osztva és az összes  $\Delta\nu$  frekvencia-intervallumra összegezve kapjuk az A  $\rightarrow$  B energiaátadás  $\text{sec}^{-1}$ -ben kifejezett  $W^{AB}(r)$  gyakoriságát:

$$\begin{aligned}
 W^{AB}(r) &= \int_0^{\infty} w_{\nu}^a(r) d\nu = \\
 &= \frac{3c^4}{64\pi^5 r^6 \tau_e L \cdot 10^{-3} c_M n^4} \int_0^{\infty} k(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \cdot (6)
 \end{aligned}$$

A  $k(\nu)$  abszorpciós koefficiens helyett az  $\mathcal{E}(\nu)$  moláris dekadikus extinkciós koefficiienst bevezetve:

$$W^{AB}(r) = \frac{3(\ln 10)c^4}{64\pi^5 n^4 L \cdot 10^{-3} \tau_e r^6} \int_0^{\infty} \mathcal{E}(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \cdot (7)$$

Belátható, hogy ez a kifejezés valóban ekvivalens a Förster által adott (1) formulával.

### 3. A Förster-elmélet alkalmazhatóságának kritériumai

Försternek az energiaátadásra vonatkozó elmélete szigorúan véve csak azokra az esetekre érvényes, amikor:

a, a gerjesztési energia vándorlása a gerjesztett és gerjesztetlen molekulák közötti rezonanciás kölcsönhatás következtében jön létre,

b, az energiaátadásban résztvevő molekulák között gyenge dipól-dipól kölcsönhatás van, és az energiaátadás ideje kisebb, mint a molekulák vibrációs szintjei közötti relaxáció,

c, a donor és az akceptor molekulák a gerjesztett állapot élettartama alatt egymáshoz képest nem mozdulnak el, és közöttük meghatározott /legalább 20 Å/ távolság van /14/; azaz amikor az energiaátadás gyakorisága független az oldószer viszkozitásától, és számottevő oldószerhatás nem figyelhető meg,

d, a donor emissziós és az akceptor abszorpciós spektrumai nem nagyon strukturáltak, és közöttük jelentős átfedés van.

Az energiaátadás gyakoriságára vonatkozó (1) kifejezés általános érvényű olyan értelemben, hogy nemcsak azonos molekulák közötti energiaátadás esetén érvényes, hanem akkor is, ha A és B különböző anyagok molekulái. Ennélfogva - megfelelő megfontolások figyelembevételével - a keverékoldatokban végbemenő energiaátadási folyamatokra is alkalmazható /15/.

#### 4. A sugárzás nélküli energiaátadás feltételei a fotoszintetizáló rendszerekben

Förster elméletét DUYSENS /16/ alkalmazta először a fotoszintetizáló rendszerekben végbemenő energia-vándorlási folyamatok értelmezésére. Mint láttuk, a rezonanciás energiaátadás valószínűsége többek között a donor molekula emissziós és az akceptor molekula abszorp-



ciós spektruma közötti átfedés mértékétől, valamint a donor és akceptor egymástól való távolságától függ. Ismeretes, hogy az átfedési integrál értéke a fotoszintetizáló rendszerek pigmentjeinek spektrumai között meglehetősen nagy. RABINOWITCH /9/ kísérleti adatai szerint a klorofill molekulák 10-20 Å távolságban helyezkednek el egymástól a kloroplasztban. LITVIN és GULJAJEV /7/, /8/ szerint a kloroplasztban létrejövő asszociátumokban /aggregátumokban/ 6-10 Å a pigment molekulák egymástól való átlagos távolsága. Ezeket figyelembevéve megállapítható, hogy a fotoszintetizáló rendszerekben a sugárzás nélküli energiaátadás feltételei biztosítva vannak, így az elég nagy valószínűséggel végbemenet.

Az ismertetett elméleti megfontolások mellett kísérleti eredmények is utalnak arra, hogy a fotoszintézis során lejátszódó energiaátadási folyamatok induktív rezonanciás jellegűek. A legpregnánsabb kísérleti bizonyíték erre vonatkozóan az, hogy a fotoszintetizáló szervezetek fluoreszcenciája depolarizált /9/, /10/. A fluoreszcencia depolarizációját ugyanis feltehetően az okozza, hogy az emittálómolekula orientációja más, mint az abszorbeálóné, azaz az abszorpció és az emisszió folyamata közötti időben a gerjesztési energia az egyik molekuláról egy másikra adódik át /15/.

### III. MODELLRENDSZEREK

#### 1. Modellrendszer alkalmazásának létjogosultsága a fotoszintézis-kutatásban

A fotoszintetizáló in vivo rendszerekben végbe-  
menő energiaátadás kísérleti tanulmányozása meg lehet-  
sen nehéz. Az in vivo rendszerek ugyanis egyrészt igen  
érzékenyek az olyan külső behatásokkal szemben, mint pl.  
a fény, a hőmérséklet-változás stb., másrészt nem min-  
dig ismeretes pontosan, hogy milyen pigmentek és milyen  
koncentrációban vannak jelen az egyes rendszerekben.  
Ezek a nehézségek részben áthidalhatók, ha a kísérletek  
során modellrendszereket alkalmazunk.

A modell bonyolult rendszerek egyszerűsített,  
minden részletében áttekinthető, arányosan kicsinyített  
vagy nagyított, szemléletesen elképzelt vagy gyakorla-  
tilag megvalósított, matematikailag szabatosan leírható,  
idealizált mása, amely többé-kevésbé helyesen szemlél-  
teti a vizsgált rendszer vagy folyamat sajátosságait.  
A modellkísérletek eredményeinek kiértékelésekor azon-  
ban mindig figyelembe kell venni, hogy a modell nem  
azonos a vizsgált rendszerrel, nem tükrözi maradéktal-  
anul annak összes tulajdonságait, valamint azt, hogy

a modellkísérletben nemcsak a geometriai méretek /elrendeződés/ változnak meg bizonyos arányban, hanem a végbemenő jelenségeket befolyásoló tényezők is. A modellkísérlet eredményei tehát mindig közelítő jellegűek.

## 2. Ismertebb modellrendszerek

A fotoszintetizáló in vivo rendszerek, ill. a bennük végbemenő folyamatok tanulmányozására többféle modell használatos. A következőkben ezek közül ismertetünk néhányat.

a, Pigment oldatok, amelyek úgy készülnek, hogy a növényekből alkalmas módon kivonják a vizsgálandó pigmenteket, és ezeket megfelelő oldószerbe viszik. A pigment oldatok előnye az in vivo rendszerekkel szemben az, hogy bennük a pigmentek koncentrációja általában ismert, vagy könnyen meghatározható. A pigmenteknek a különböző behatásokkal szembeni érzékenysége azonban ezekben a rendszerekben is fennáll, ami megnehezíti kísérleti vizsgálatukat.

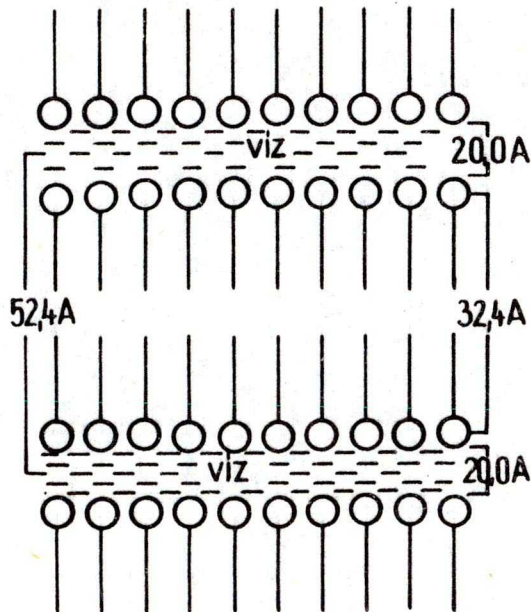
b, Monomolekuláris rétegek, amelyek úgy készülnek, hogy a kivont pigmenteket valamilyen szilárd felületen adszorbeáltatják, majd ezeket beszáritják. Ily módon egy vékony, megközelítően monomolekuláris réteg jön létre. Ezek hátránya a vizsgálatok szempontjából egyrészt az, hogy technikailag nehezen állíthatók elő,

másrészt pedig a pigmentek itt egészen más körülmények közé kerülnek, mint in vivo voltak. Ennélfogva az ilyen modell fizikai tulajdonságai jelentősen különbözhetnek az in vivo rendszerekétől. /Spektroszkópiai vizsgálatokból pl. megállapítható, hogy az abszorpciós és az emissziós spektrumaik lényegesen eltérnek az in vivo rendszerek spektrumaitól./ Mindezek ellenére a monomolekuláris rétegek vizsgálata igen széles körben elterjedt /17/. A kapott eredmények - a megfelelő korrekciók elvégzése után - hasznos felvilágosításokat nyújthatnak a rendszer tulajdonságairól, ill. a rendszerben lejátszódó fizikai folyamatokról.

c, Micellarendszerek, igen gyakran alkalmazott modellek. Előállításuk nagy szénatom számú / $n > 8$ / parafinszármazékok /detergensok/ vízben való feloldásával történik /18/. Ezek a vegyületek vízben pozitív vagy negatív ionra és egy hordozó ionra disszociálnak. Megfelelő számú szabad ion esetén a rendszerben jelentős strukturális változás jön létre, és az így kialakult szerkezet szolgál alkalmas modellként az energiaátadás tanulmányozásához.

A disszociáció során felszabaduló ionok ugyanis felületi energiájuk csökkentése végett lamelláris vagy gömbszimmetrikus alakzatba rendeződnek. Ismereteink szerint általában 80-100 ion kapcsolódik össze, és alkot egy micellát /18/.

Egy lamelláris micella keresztmetszetét mutatja



3. ábra

a 3. ábra 15 %-os KLS -  $/C_{12}H_{25}SO_4K/n$  - esetében. Mivel egy  $LS^-$  ion átlagos hossza  $16 \text{ \AA}$ , és a micellák röntgendiffrakciós módszerrel meghatározott átmérője kb.  $52 \text{ \AA}$ , így a lamellák között  $15-20 \text{ \AA}$  vastagságú folyadék réteg van.

3. A micellák kialakulásának feltételei,  
micellatípusok

A micellák kialakulásának feltételeivel és a különböző micellatípusokkal WINSOR /19/ foglalkozott

részletesen. Kimutatta, hogy két vagy több nempoláris folyadék ideális oldatában minden egyes molekula statisztikus kölcsönhatásban van minden másikkal, és a hőmozgás hatására a molekuláknak egy véletlenszerű eloszlása következik be. Különböző típusu molekulákból álló reális oldatokban, sőt poláris molekulákat tartalmazó tiszta folyadékokban is, véletlenszerű eloszlás már nem következik be. Így a vízben, az  $\text{O-H}^+$  dipól miatt, kialakulhatnak intermolekuláris hidrogén kötések és olyan molekulacsoportok, amelyekben minden oxigén atomot négy hidrogén atom vesz körül tetraéderszerűen. Ezen rendezettség mértéke a hőmérséklet növekedésével fokozatosan csökken, ami a molekulák fokozott hőmozgásának következménye.

A vízhez hasonlóan az ún. amfoter /v. amfipati-  
kus/ vegyületek oldataiban is megfigyelhető bizonyos fokú rendezettség. Az amfoter vegyületek ugyanis azzal jellemezhetők, hogy ugyanazon molekulán belül két olyan csoporttal rendelkeznek, amelyek nagymértékben különböznek egymástól oldhatóságukat illetően. Minden amfoter molekulában található egy hidrofil csoport, amely vízben oldható, valamint egy lipofil csoport, amely vízben oldhatatlan.

A legfeltűnőbb amfoter sajátságok egyike éppen a micellaképződés. Ez leginkább azokban az amfoter vegyületekben figyelhető meg, amelyekben a hidrofil és a lipofil funkció közel azonos mértékben érvényesül, azaz

egyik sincs túlsúlyban a másikkal szemben. Ilyen tulajdonságaik többek között a  $C_nH_{2n+1}SO_4Na$  alakú vegyületek, ahol, mint már említettük,  $n$  értéke nagyobb, mint 8.

Az amfoter vegyületek vizes és szénhidrogén oldataiban olyan molekulacsoportok alakulnak ki, amelyekben a molekulák poláris csoportjai egymással kapcsolatba lépnek; hasonló tulajdonságot mutatnak a nem-poláris csoportok is. Ezek a "lokális" molekulacsoportok a hőmozgás hatására változnak, így a szomszédos molekulák között dinamikus egyensúly alakul ki. Az amfoter molekulák ilyen módon keletkezett ideiglenes csoportjait nevezzük micelláknak, amelyek tehát dinamikus jellegű, általában nem stabil képződmények. Bizonyos hőmérséklet és koncentráció határok között azonban fel-tűnő stabilitást és hosszutávú intermicelláris rendezettséget mutatnak.

Az amfoter oldatok micelláris strukturájának kialakításában az intermolekuláris erők két fő típusa, az un. elektrosztatikus és az elektrokinetikus erő játszik fontos szerepet. Az elektrosztatikus kölcsönhatások az ionok töltéseitől és a dipól molekulák egyenlőtlen töltéseloszlásától származnak. Az ionok és a dipólok közötti kölcsönhatás vonzó orientációkat eredményez. /A víz fizikai jellegét és oldószer-tulajdonságait pl. túlnyomórészt az  $O-H^+$  dipólnak tulajdonítható elektrosztatikus erők határozzák meg./ Az elektrosztatikus kölcsönhatások ennek következtében nagymér-

tékben hozzájárulnak a hidrofil jelleg kialakításához. Az elektrokinetikus kölcsönhatás az egyenletes töltéseloszlással bíró, elektromosan semleges molekulák között fellépő vonzó kölcsönhatás. A vonzó erők ebben az esetben is elektromosak, és az elektronok molekulán belüli mozgásának tulajdoníthatók. Ezek a mozgások ugyanis igyekeznek fázisban lenni a szomszédos molekulákban, és így jön létre a vonzás. Az elektrokinetikus kölcsönhatás felelős csaknem teljes egészében a lipofil jellegért.

A legegyszerűbb micellaforma a gömbszimmetrikus, amelyet HARTLEY /20/ ismert fel először. A gömbmicellában az amfoter molekulák asszociációja olyképpen irányított, hogy a poláris végek a micella felületén, a víz felé helyezkednek el, míg a micella belsejét a nempoláris szénhidrogén láncok alkotják. Ilyen típusu micellák vannak túlsúlyban izotróp vizes detergens oldatokban kis koncentrációknál. A detergens koncentráció növekedésével azonban az oldat anizotróppá válik, a gömbmicellákat lamelláris szerkezetű aggregátumok váltják fel. A lamelláris micellában a vizes és organikus lamellák között egy planáris amfoter monoréteg helyezkedik el, amely bizonyos hőmérséklet és koncentráció határokon belül dimenzionális változásokra képes. Az energetikailag lehetséges határokon túl a lamelláris fázis felbomlik, és egy új típusu micelláris struktúra jön létre. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal



kimutatták /21/, hogy ez egymással párhuzamos, henger alakú rostokból áll, és a micellák lokálisan szabályos kétdimenziós hexagonális rendszerben vannak elrendeződve. Ez a fázis is - a lamellárishoz hasonlóan - csak meghatározott koncentráció és hőmérsékleti határok között stabilis. Feltetelezzük még egyéb fázisok létezését is, de ezek szerkezete még nincs pontosan megállapítva.

#### 4. A kritikus micella koncentráció és a meghatározására szolgáló módszerek

Tekintettel arra, hogy a micellák kialakulásához meghatározott mennyiségű szabad ion jelenlétére van szükség, a micellák képződése csak egy jól definiált detergens koncentrációnál kezdődik meg /22/. A különböző micellatípusoknak megfelelően egy vizes detergens oldat teljes koncentráció tartományában több kritikus koncentráció érték is meghatározható. Számunkra a lamelláris struktúra kialakulásának kezdetét jelző, ún. kritikus micella koncentráció /cmc/ a különösen fontos, mivel a modellezni kívánt kloroplaszt lamelláris szerkezettel bír.

A lamelláris micellák kialakulásakor az addig izotróp oldat anizotróppá válik, fizikai tulajdonságai jelentősen megváltoznak /23/. Ennek alapján a cmc meghatározható:

a, Vezetőképességméréssel, amelynél a rendszer elektromos vezetőképességének a detergens koncentrációtól való függését vizsgáljuk. Ha ugyanis az oldat vezetőképességét a detergens koncentráció függvényében ábrázoljuk, akkor a kapott görbe gyakorlatilag két különböző hajlásszögű egyenes szakaszból áll /ld. pl. 7. ábra/, és a törésnél egy ún. kink /behajlás/ található a görbében. A cmc meghatározása interpolációval történik, amikor is a két egyenes szakaszt meghosszabbítjuk, és azok metszéspontjához tartozó detergens koncentráció lesz a cmc.

b, A színátcsapás módszerével, amely azon alapszik, hogy a legtöbb festék-detergens oldatnak a színe is megváltozik a cmc környezetében /24/. A színátcsapás meghatározása rendszerint abszorpció- vagy emisszióméréssel történik. Ez a módszer nem annyira pontos, mint az előbbi /25/, de azért jó közelítő értéket ad a cmc-re.

c, Az oldékonyság mérésével, amelynek az az alapja, hogy egyes vízben oldhatatlan komplex sók és aggregátumok a detergens koncentráció növekedésével - a detergens szolubilizáló hatására - oldódni kezdenek, és az oldékonyság jelentősen megnő a cmc-nek megfelelő detergens koncentrációnál, amely pl. abszorpcióméréssel nyomon követhető.

d, A fényszórás módszerével, amely azon alapszik, hogy az egyes ionok fényszóróképessége jelenték-

telen az ugyanezen ionokból képződött micellák fényszórásához képest. Ez a módszer meglehetősen önkényes, és az előzőeknél kevésbé pontos.

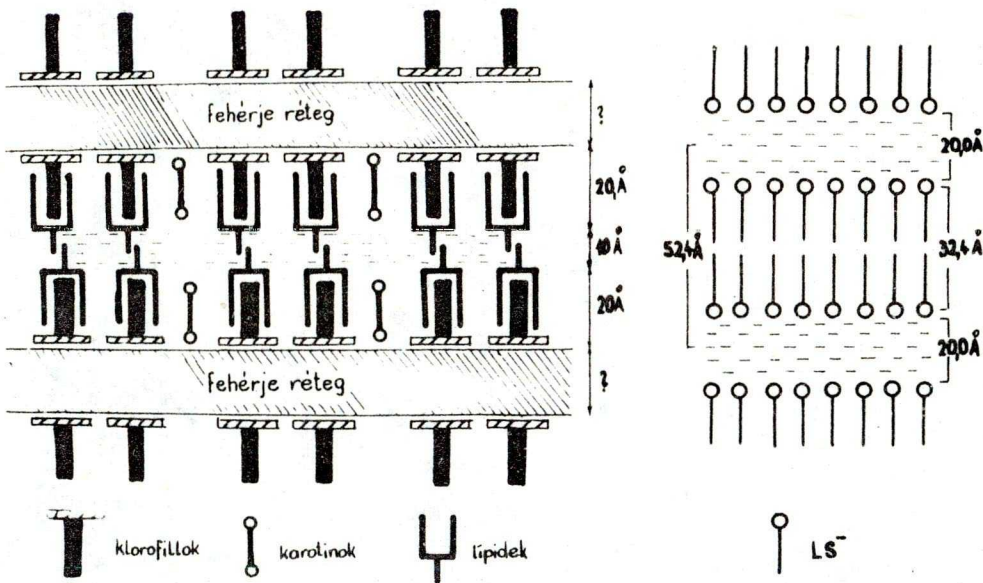
### 5. A micellarendszer mint modell

Megfelelő detergens vízben való feloldásával, és a detergens koncentráció alkalmas megválasztásával elérhető tehát, hogy a kloroplaszt strukturájához hasonló, lamelláris szerkezetű micellarendszert állítsunk elő. Ha ilyen - micellákat tartalmazó - oldatba megfelelő festékeket viszünk, akkor azok a micellákon belül, ill. a micellák felületén adszorbeálódnak, és ezek töltik be a kloroplasztban lévő pigmentek szerepét. A festék koncentráció alkalmas megválasztásával elérhető, hogy az adszorbeált festékionok olyan távolságban helyezkedjenek el - egyenletes eloszlást feltételezve -, amely összemérhető az in vivo rendszerekben lévő pigmentek átlagos /10-15 Å/ távolságával /26/.

Meg kell jegyezni, hogy ha a disszociáció során a detergensből negatív ionok képződnek, akkor pozitív ionot adó festéket kell alkalmazni, míg a pozitív ionokból összeálló micellákhoz negatív ionot adó festéket kell az oldatba vinni /27/ ahhoz, hogy az in vivo rendszerek felépítéséhez hasonló szerkezetű rendszert kapjunk.

A micellarendszerekről szerzett ismereteink bir-

tokában elmondhatjuk, hogy ilyen modellrendszer alkalmazása a fotoszintézis primér folyamatainak tanulmányozására jogos, hiszen szerkezete és méretei jól közelítik a kloroplaszt strukturáját /ld. 4. ábra/; másrészt - idézve TERENIN /28/ megállapítását - " a fotoszintézis primér fotofizikai és fotokémiai reakcióinak természetete közös a festékek fotokémiájának problémáival. Nincs benne semmi olyan sajátos különlegesség, amely csak a biokémiai rendszerekre lenne jellemző."



4. ábra

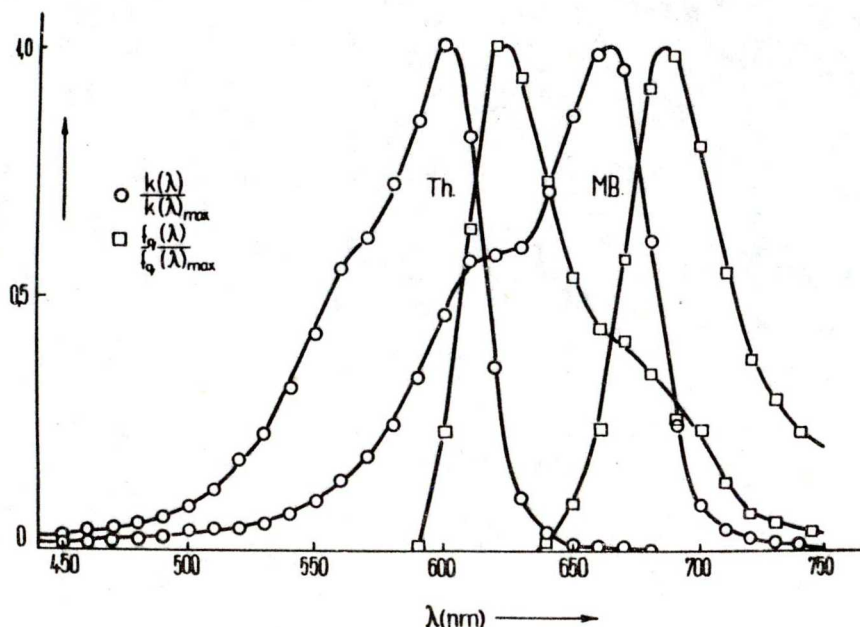
#### IV. AZ ALKALMAZOTT MODELL ÖSSZETÉTELE, KISÉRLETI MÓDSZEREK

##### I. A festékek és a detergens tulajdonságai

Az energiaátadás tanulmányozása heterogén pigmentrendszerben vagy akár több festéket tartalmazó keverékoldatban bonyolult feladat. Ezért célszerűnek látszott - első közelítésben - olyan rendszert alkalmazni, amelyben csak két komponens vesz részt a vizsgálandó folyamatban.

Az általunk alkalmazott modellrendszer nátrium-laurylszulfát /NaLS/ -  $/C_{12}H_{25}SO_4Na/n$  - vizes oldata volt. Mivel a NaLS aniondetergens, azaz vízben  $Na^+$  hordozó ionokra és negatív  $LS^-$  ionokra disszociál, ezért pozitív iont adó festékeket - tionint /Th/ és metilénkékét /MB/ - vittünk az oldatba. Ezen festékek alkalmazását indokolja az is, hogy ezek un. vitális festékek, és általában ezeket alkalmazzák a biológiai vizsgálatokhoz. Másrészt - amint az az 5. ábrán is látható - mind az abszorpciós, mind az emissziós spektrumuk abban a szinképtartományban van, amelyben a fotoszintetizáló pigmenteké, és a spektrumok átfedése is megközelítően olyan mértékű, mint a klorofillok, ill. a

járulékos pigmentek esetében. Így a Th által felvett gerjesztési energia nagy valószínűséggel átadódik a MB-nez /29/.



5. ábra

Ismereteink alapján a fényenergia abszorbeálása után az ilyen rendszerben a következő fizikai folyamat játszódik le: a Th által abszorbeált fényenergia belső /molekulák közötti/ energiámigrációval jut el a MB-hez. A Th így alapállapotba, a MB pedig gerjesztett állapotba kerül. A gerjesztési energiát azután a MB részben kisugározza, ill. a környezetének sugárzás nélkül átadja. Ily módon a Th emisszió-intenzitásának csökkenéséből és a MB emisszió-intenzitásának növekedéséből az energiaátadás hatékonyságára lehet következtetni.

## 2. Az oldatok előállítása

A vizsgálataink során detergensként alkalmazott nátrium-laurylszulfát /Fluka-AG. pract./ koncentrációját  $0-8 \cdot 10^{-3}$  mol/l között változtattuk. Oldószerként kis vezetőképességű vizet használtunk, amelyet desztillált viznek három fokozatu kvarc desztillálón való újradesztillálásával nyertünk. A desztilláló valamennyi alkatrészét, valamint a viz és az oldatok tárolására használt lombikokat Abegg-féle gőzölési eljárással /30/ tisztítottuk meg a vízben oldódó szennyeződésektől. Az ilymódon kapott viz vezetőképessége  $1-2 \cdot 10^{-6}$  ohm<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> között volt, és ez az érték hosszú ideig való tárolás alatt sem változott lényegesen.

A vizsgált tionin és metilénkék /Reanal/ festékeket alkoholból való többszöri átkristályosítással az abszorpciós spektrum állandóságáig tisztítottuk. Az oldatok elkészítésénél először a festékeket, majd a detergens törzsoldatát pipettáztuk a lombikokba, és ezután töltöttük fel a rendszert desztillált vízzel a kívánt térfogatra.

Összesen 144 oldat /3x6 sorozat/ tulajdonságait vizsgáltuk. A sorozatokon belül a detergens koncentráció:  $0$ ;  $2 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $3 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $4 \cdot 10^{-3}$ ;  $6 \cdot 10^{-3}$  és  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/l volt. Az egyes sorozatokon belül a festékek, ill. azok koncentrációja volt különböző.

Az alkalmazott festék koncentrációk a Th-t, a MB-t, valamint ezek ekvimoláris keverékeit tartalmazó oldatokban egyaránt a következők voltak:  $2 \cdot 10^{-6}$ ;  $5 \cdot 10^{-6}$ ;  $1 \cdot 10^{-5}$ ;  $2 \cdot 10^{-5}$ ;  $5 \cdot 10^{-5}$  és  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Az oldatokat sötét helyen és állandó hőmérsékleten  $25^{\circ}\text{C}$ -on/ tároltuk, és a méréseket az elkészítés után két napon belül elvégeztük.

### 3. A vezetőképesség mérése

A kritikus micella koncentrációt az elektromos vezetőképesség méréseivel határoztuk meg. A méréseket egy OK-102 típusú konduktométer alkalmazásával végeztük, amelynek működése azon alapszik, hogy a mérendő oldatba egy geometriailag jól definiált indifferens elektródpárt merítünk, és az ezen létrejövő feszültségessést mérjük.

Oldatok vezetőképességét a fajlagos vezetőképességgel  $\kappa$  szokás definiálni. A  $\kappa$  az egymástól 1 cm-re lévő  $1 \text{ cm}^2$  felületű elektródok között lévő oldat vezetőképességét jelenti, azaz

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{q} \quad / \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} / , \quad (8)$$

ahol  $\frac{1}{R}$  a vezetőképesség  $/ \text{ohm}^{-1} /$ , L az elektródok távolsága  $/ \text{cm} /$ , q az elektródok felülete  $/ \text{cm}^2 /$ . Az L és a q



geometriai meghatározása nehézkes lenne, ezért hányadosukat a mérőcellának ismert  $\kappa$ -ju oldattal történő kalibrálásával állapítottuk meg.

Mivel a detergens oldatok vezetőképessége jelentős mértékben függ a hőmérséklettől, ezért méréseinknél a hőmérséklet állandóságának biztosítására egy U-10 Höppler típusu termosztátot alkalmaztunk. A termosztátot kiegészítettük még egy nagymennyiségű hűtőfolyadékot tartalmazó edénnyel és egy ventilrelével. Ez utóbbi szerepe az, hogy időszakos cirkulációt létesít a termosztát folyadéka és a hűtőedény között, ezzel megakadályozza a termosztát túlmelegedését. Ennek különösen a szobahőmérséklethez közeli hőmérséklet tartományokban van jelentősége, ahol a termosztát kevésbé megbízhatóan működik. A mérőedényt a mérés során a temperált térbe helyeztük, és mérés közben az oldatok hőmérsékletét hőmérővel közvetlenül is ellenőriztük.

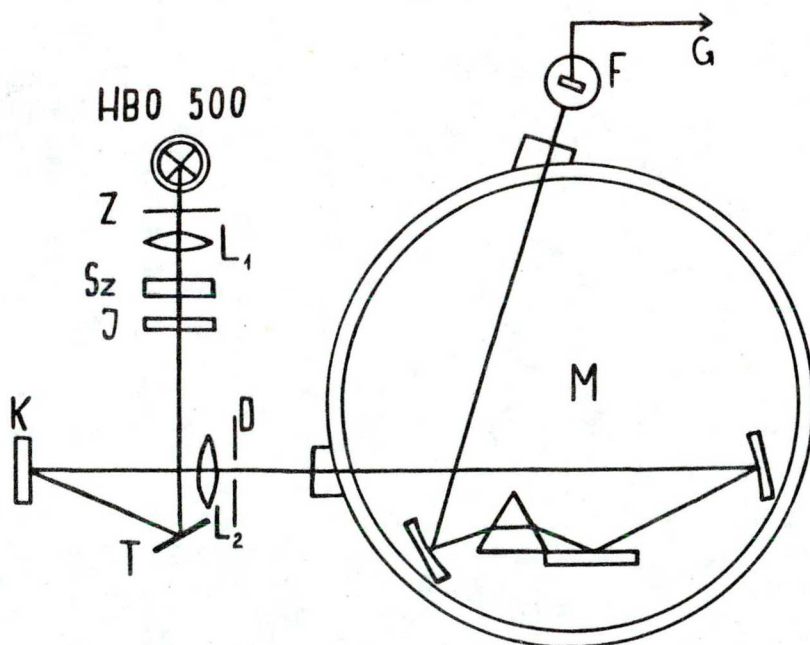
#### 4. Az abszorpciós spektrumok felvétele

A vizsgált oldatok abszorpciós spektrumait egy Optica Milano CF-4 DR típusu sikrácsos, autokollimációs elven működő, regisztrációs spektrofotométerrel határoztuk meg /31/. A csatlakozó regisztráló egység egy Specdomax C típusú kompenzográf volt. Fényforrásként a készülékhez tartozó wolframlámpát használtuk.

Az abszorpciós spektrumokat a 400-750 nm spektrumtartományban vettük fel, szobahőmérsékleten /25°C-on/. A hőmérséklet állandó értéken tartása érdekében mérésinkhez termosztátot és temperálható küvettatartót alkalmaztunk. Az oldatok rétegvastagságát 0,01-5 cm között változtattuk.

### 5. A lumineszcencia spektrumok meghatározása

A fluoreszcencia szinképek felvétele részben a JATE Kisérleti Fizikai Intézetében DOMBI /32/ által készített berendezéssel, részben egy DFSz-12 típusu spektrofotométerrel történt. Az előbbi berendezés elvi rajza a 6. ábrán látható.



6. ábra

A készülékbe gerjesztő fényforrásként egy HBO 500 típusu nagynyomású Hg-lámpa van beépítve, melynek fénye a Z fényzár nyitott állása esetén az  $L_1$  lencséből, az Sz visszűrőből, az I féminterferenciás /SIF 546, ill. 576/ szűrőből és a T tükörből álló leképező rendszeren keresztül jut a K küvettára. A lumineszcencia fény pedig az  $L_2$  lencsén, a D diafragmán és az M /SPM-1 típusu/ monokromátoron keresztül jut az F fotoelektronsokszorozó /EMI 9558/ fotokatódjára. A gerjesztő fény és a megfigyelt lumineszcencia fény iránya által bezárt szög kb.  $7-8^\circ$ . A mérőberendezés spektrális érzékenysége egy Osram típusu, ismert színhőmérsékletű /2850 °K/ lámpával volt meghatározva. A fotoáram detektálására nagy érzékenységű fénymutató Kipp & Zonen galvanométer /G/ szolgál.

Az előzőekben ismertetett berendezésen kívül DFSz-12 típusu spektrofotométerrel is végeztünk fluoreszcencia intenzitás méréseket. A készülék egy kettős monokromátor, diszperziós rendszere két azonos reflexiós rácsot tartalmaz. A gerjesztő fényforrás ebben az esetben is HBO 500 Osram típusu higanylámpa volt. A monokromatikus gerjesztést SPM-1 típusu monokromátorral biztosítottuk. A lumineszcencia fény detektálására EMI 9558 fotoelektronsokszorozót használtunk, a fotoáram regisztrálása EPP-09 ME típusu regisztráló berendezés segítségével történt.

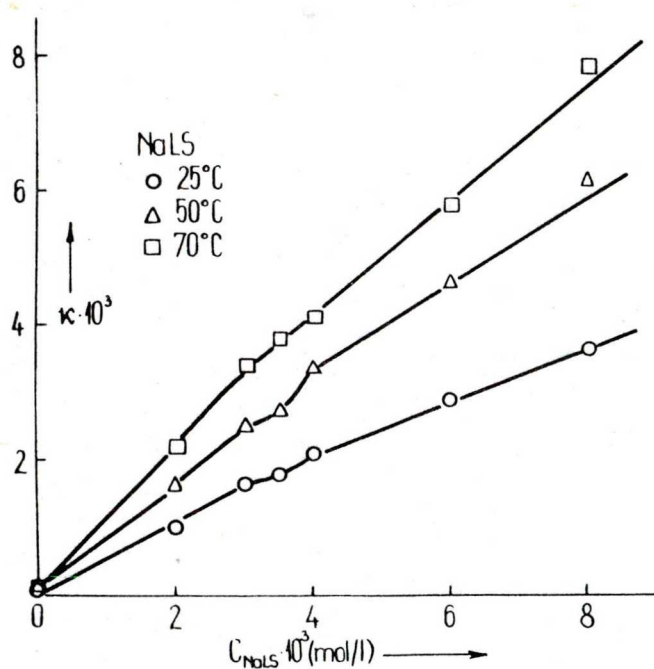
A fluoreszcencia intenzitás mérésekor standard

összehasonlítóként uránüveget alkalmaztunk. Az oldatok rétegvastagsága minden esetben 1 cm volt. Termosztát és temperálható küvettatartó alkalmazásával biztosítottuk a mérések során az oldatok állandó  $25^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletét.

## V. KISERLETI EREDMÉNYEK, DISZKUSSZIÓ

### 1. A vezetőképességmérés eredményei

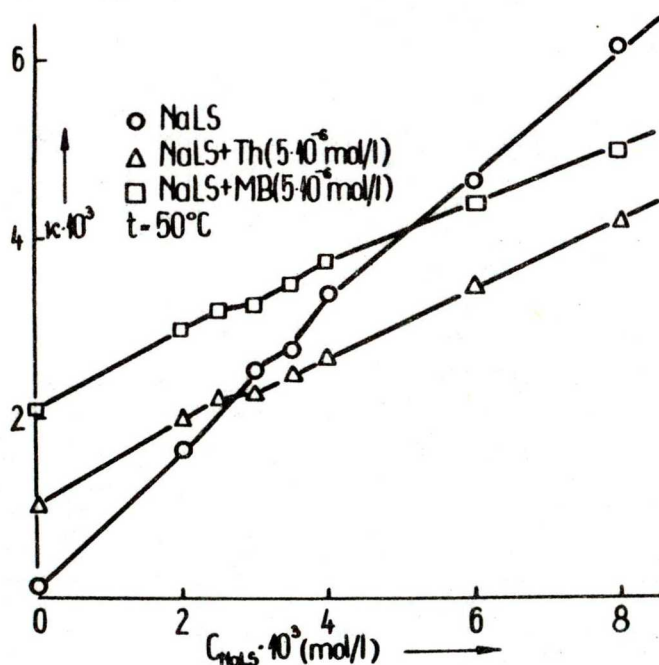
A vizsgált oldatok vezetőképességét a detergens koncentráció függvényében mértük. A tiszta NaLS oldatok esetében három különböző hőmérsékleten kapott eredményeinket a 7. ábrán tüntettük fel.



7. ábra

Látható az ábráról, hogy a cmc ennél a rendszer-nél kb.  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS koncentrációnál van. Ez jól egyezik korábbi kísérleti adatokkal /33/. Megfigyelhető

az is, hogy a cmc után a görbe meredeksége kisebb, mint előtte volt. Ez azzal magyarázható, hogy a cmc fölött már micellák vannak jelen, tehát kevesebb szabad ion van a rendszerben, ennélfogva a vezetőképessége kisebb mértékben növekszik a detergens koncentráció növekedésével, mint a cmc alatt. Látnató az is az ábráról, hogy  $t=70^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletnél a görbében lévő "kink" nem olyan kifejezett, mint az alacsonyabb hőmérsékletek esetén, ami a micellizáció kisebb mértékére utal.



8. ábra

A 8. ábrán a  $t=50^{\circ}\text{C}$  hőmérsékletnél kapott adatokat tüntettük fel a tiszta NaLS, a NaLS +  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Th, valamint a NaLS +  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l MB oldatok esetében. Az ábráról igen jól látható, hogy míg a tiszta NaLS esetén a cmc értéke  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l-nél van, addig a fes-

tékek bevitele a rendszerbe a cmc értékét  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l-re csökkenti. Ezt a rendszerben kialakuló "indukált micellák" létrejötteként tulajdoníthatjuk. A festékionok jelenléte ugyanis elősegíti a micellák kialakulását a cmc-nél kisebb detergens koncentrációknál is /24/. Ugyancsak az indukált micellák létrejötte okozza azt is, hogy a festéket tartalmazó oldatok vezetőképessége lassabban növekszik a detergens koncentráció növekedésével, mint a tiszta detergens oldatoké. Festék jelenléte esetén ugyanis kevesebb szabad ion van a rendszerben, ennél fogva annak vezetőképessége kisebb.

A különböző festék koncentrációjú oldatok vezetőképességét összehasonlítva az állapítható meg, hogy a festék koncentráció változása - a vizsgált koncentráció tartományon belül - nem befolyásolja jelentősen a festék-detergens rendszerek vezetőképességét, és nincs hatással a cmc értékére sem.

## 2. A festék-detergens rendszerek abszorpciós tulajdonságai

A festék-detergens oldatok abszorpciós spektrumait vizsgálva megállapítható, hogy a rendszerek abszorpcióképességét mind a detergens, mind a festék koncentráció változása jelentősen befolyásolja. A keverékoldatokra nem érvényes az abszorpció additivitása, azaz

$$k_{Th+MB}(\lambda) \neq k_{Th}(\lambda) + k_{MB}(\lambda). \quad (9)$$

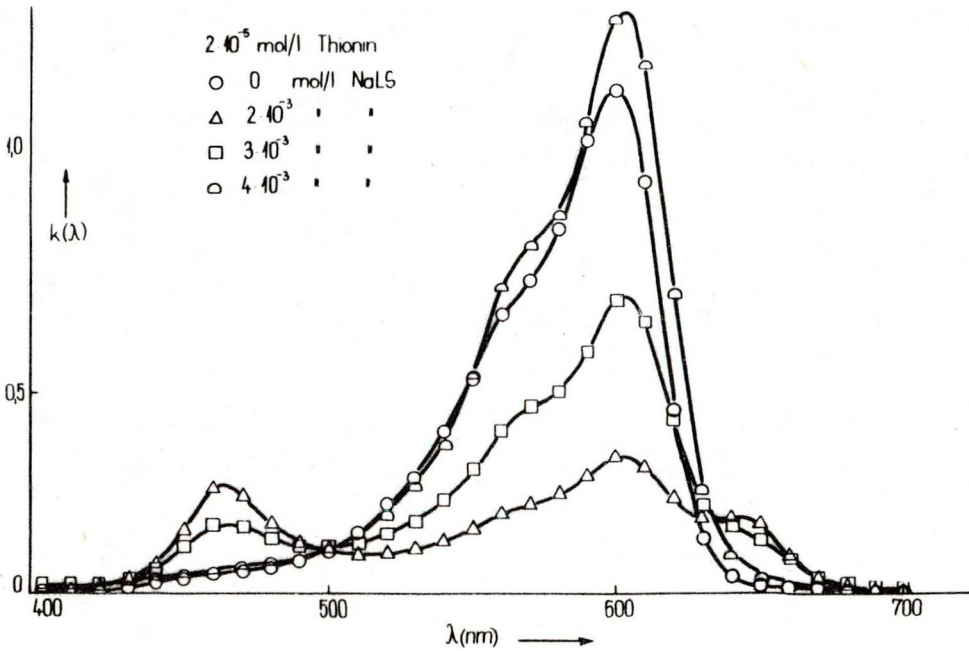
Ez azt jelzi, hogy az egyes komponensek között kémiai kölcsönhatás áll fenn. A festékek ugyanakkor a detergenssel is kölcsönhatásba lépnek, amit az abszorpciós spektrumoknak a vizes oldatokéhoz viszonyított szembe-tűnő deformálódása mutat. A detergenst tartalmazó oldatokban a festékek monomer sávjai mellett, és azok rovására, ún. mellékmaximumok jelennek meg, melyek a detergens koncentráció növekedésével csökkennek, majd eltűnnek.

A következőkben megvizsgáljuk külön-külön a Th-t, a MB-t, valamint ezek ekvimoláris keverékeit tartalmazó detergens oldatok abszorpciós tulajdonságait.

a, A tionin-detergens rendszer abszorpciós tulajdonságairól

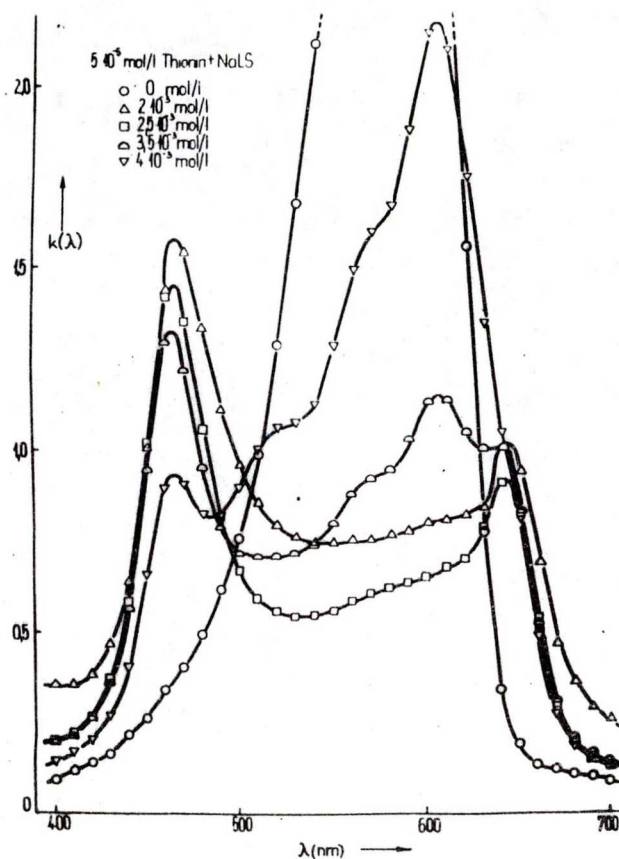
A  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l Th-t tartalmazó oldatok abszorpciós spektrumait bemutató 9. ábráról látható, hogy a vizes festékoldat abszorpciós sávjának fő- vagy  $\alpha$ -maximuma 600 nm-nél, a detergenst tartalmazó oldatoké pedig kb. 605 nm-nél van. A detergensnek a rendszerbe való bevitele tehát a Th monomer sávjának maximumát a hosszabb hullámhosszak felé tolja el 3-5 nm-rel. A vizsgált oldatok abszorpciós spektrumában az  $\alpha$ -maximum mel-





9. ábra

lett megfigyelhető 565 nm-nél egy mellékmaximum, az un.  $\beta$ -sáv. A detergenst tartalmazó oldatokban ezen kívül megjelenik még két mellékmaximum: a 465 nm-nél lévő  $\gamma$ -sáv és a 640 nm-nél található  $\delta$ -sáv. Az ábráról jól látható, hogy a különböző detergens koncentrációjú oldatok abszorpciós görbéi a  $\gamma$ -sáv közelében, 500 nm-nél egyetlen pontban, un. izobesztikus pontban metszik egymást. Ez az izobesztikus pont azonban nagyobb festék koncentrációjú oldatok esetén nem jelenik meg, amint azt a 10. ábra is mutatja, amelyen az  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l Th-t tartalmazó oldatok abszorpciós spektrumait tüntettük fel. Ez azzal magyarázható, hogy a kisebb festék koncentrációjú oldatokban a festék csak monomer és dimer állapotban, valamint a detergenssel képzett komplex sók formájában



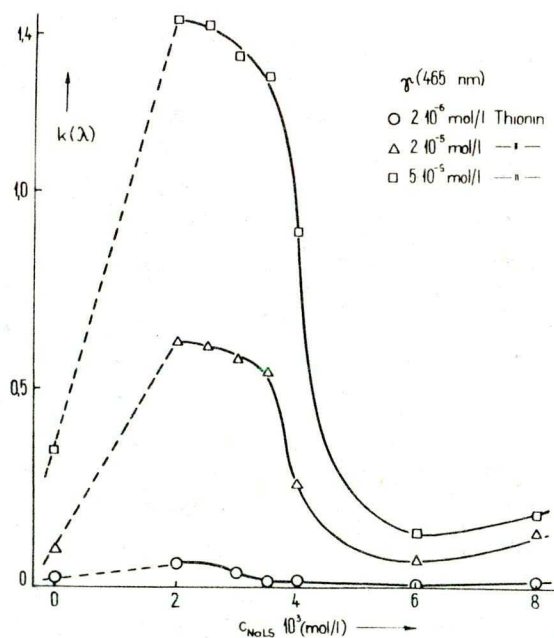
10. ábra

van jelen, s ezek a formák éppen az izobesztikus pontban, ill. az ehhez tartozó frekvenciánál vannak egyensúlyban. A festék koncentráció növekedésével magasabb rendű /polimer/ festék aggregátumok is kialakulhatnak, ezért nem jön létre a festék-detergens komplex - monomer, dimer egyensúlyra jellemző izobesztikus pont.

A cmc-hez közeli detergens koncentrációknál megállapítható, hogy a festék koncentráció növekedésével mind a  $\gamma$ -, mind  $\sigma$ -sáv egyre kifejezettebbé válik,

amint az a 9. és 10. ábra összehasonlításából is látható. Ugyanakkor az  $\alpha$ -sáv relatív intenzitása csökken. Az  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l Th és  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS koncentrációju oldat esetén az  $\alpha$ -sáv intenzitása már csak mintegy 60 %-a a  $\gamma$ -sáv, és kb. 85 %-a a  $\delta$ -sáv intenzitásának. Ebből arra lehet következtetni, hogy a festék koncentráció növekedésével egyre több festék molekula képez aggregátumokat, ill. a detergenssel komplex sókat. Ennek eredményeképpen relative egyre kevesebb monomer festék molekula van az oldatban, és ez okozza az  $\alpha$ -sáv intenzitásának a  $\gamma$ -, ill. a  $\delta$ -sávéhoz viszonyított csökkenését.

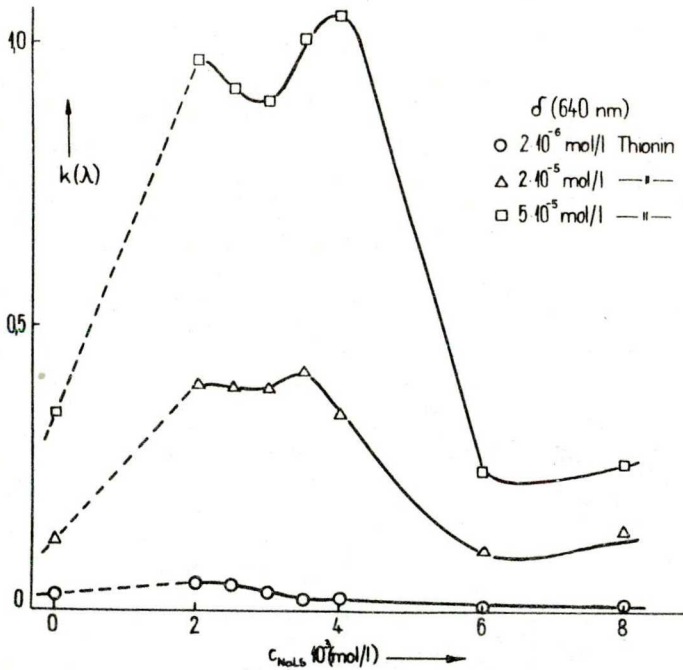
A 11. ábrán a 465 nm-nél megfigyelhető  $\gamma$ -sáv



11. ábra

változása látható a detergens koncentráció függvényében három különböző Th koncentráció esetén. A  $\tau$ -sáv megjelenése a rendszerben kialakuló, vízben oldhatatlan festék-detergens sók jelenlétének tulajdonítható. Értéke maximális a legkisebb  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l / NaLS koncentrációnál, ezután csökken, majd a cmc feletti detergens koncentrációknál gyakorlatilag eltűnik. A  $\tau$ -sáv csökkenése, majd eltűnése azt jelzi, hogy a festék-detergens sók a detergens koncentráció növekedésével - a detergens szolubilizáló hatására - fokozatosan feloldódnak, és a festék ionok beépülnek a micellákba.

A 12. ábra a 640 nm-nél megjelenő  $\delta$ -sáv változását mutatja a detergens koncentráció függvényében három különböző festék koncentráció esetén. A hosszuhul-



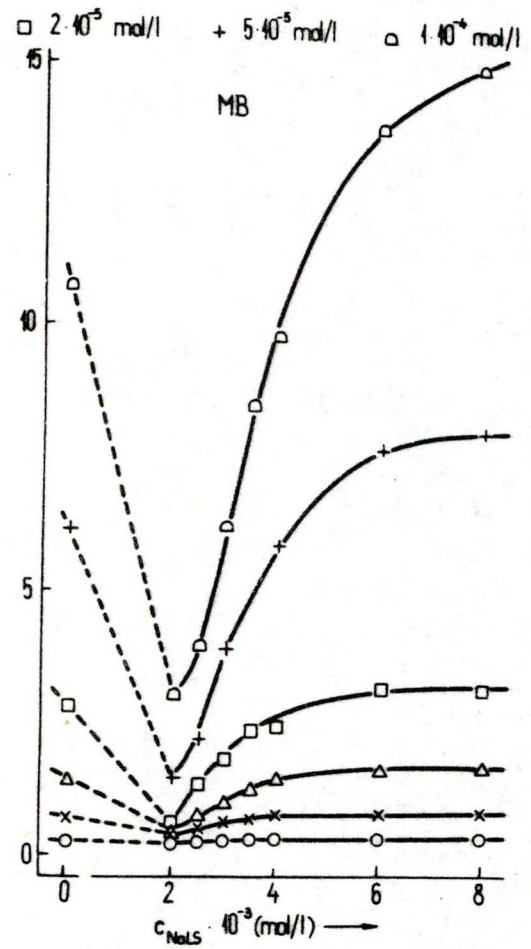
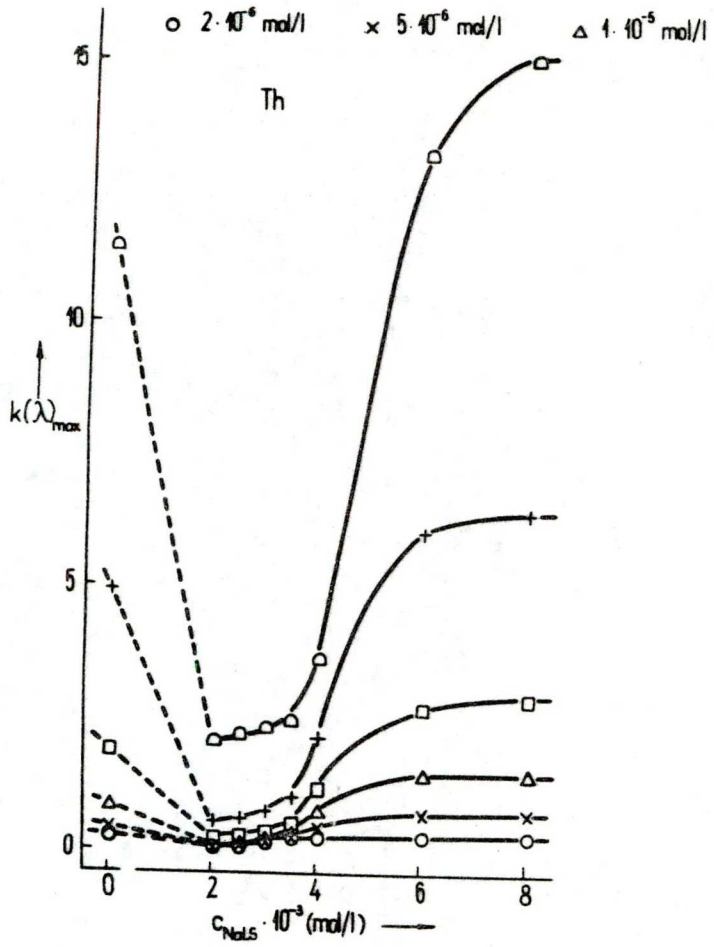
12. ábra

lámu  $\sigma$ -sáv megjelenését azzal lehet magyarázni, hogy az oldatban magasabbrendű /polimer/ festék aggregátumok jönnek létre. Ezt az elképzelést több tény is alátámasztja, nevezetesen az, hogy a festék koncentráció növekedésével a  $\sigma$ -sáv egyre határozottabb formában jelenik meg /v.ö. 9. és 10. ábra/, intenzitása hőmérséklet növekedés hatására igen gyorsan csökken /34/, valamint az, hogy a  $\sigma$ -sáv közelében nincs izobesztikus pont. A  $\sigma$ -sáv intenzitása a detergens koncentráció növekedésével eleinte csökken, majd növekszik - ellentétben a  $\tau$ -sáv folyamatos csökkenésével -, és csak a cmc-nél nagyobb,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS koncentráció után tűnik el. Ennek alapján megállapítható, hogy nagyobb festék koncentráció esetén a festékek újraeloszlása a micellákban még a cmc értékét meghaladó  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l detergens koncentrációnál sem megy végbe teljesen a nagyszámu festék molekula jelenléte miatt /35/.

Az 565 nm-nél megfigyelhető  $\beta$ -sáv a dimérektől származik. Míg a dimerizációs sávot a vizes festékoldatokban jól látható "váll" jelzi a spektrumban, addig a  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS koncentrációju oldatokban alig észrevehető. A detergens koncentráció növekedésével egyre kifejezettebbé válik, de a cmc feletti NaLS koncentrációknál lényeges változást nem mutat.

A 13. ábra együtt mutatja az  $\alpha$ -sáv maximumának változását a Th+NaLS és a MB+NaLS rendszerek esetén a detergens koncentráció függvényében. Látható, hogy a

13. ábra



$k(\lambda)_{\max}$  abszorpciós együttható értéke a detergens bevitelével mindkét rendszer esetén igen erősen lecsökken. Ez a csökkenés azzal magyarázható, hogy kis detergens koncentrációknál a festék a detergenssel vízben oldhatatlan komplex sókat képez, amelyek ebben a tartományban nem abszorbeálóak. A detergens koncentráció növekedésével - a detergens szolubilizáló hatására - ezen sók oldódása megindul, és az abszorpció értéke újra növekszik /24/.

Az ábráról az is látható, hogy a festék koncentráció növekedésével növekszik a "visszaszineződés", és az abszorpciós együttható értéke a nagyobb detergens koncentrációknál meghaladja a vizes oldatokban mért értéket. Ezt valószínűleg azzal lehet értelmezni, hogy a nagyobb festék koncentrációju vizes oldatban nem abszorbeáló festék aggregátumok /a MB-t tartalmazó oldatokban főleg dimérek/ is jelen vannak, amelyek a nagyobb detergens koncentrációknál szintén feloldódnak. /Az  $\alpha$ -maximumoknak megfelelő abszorpciós együttható értékek a Th+NaLS rendszer esetén az I., a MB+NaLS rendszer esetén a II. táblázatban találhatóak./

b, A metilénkék-detergens rendszer abszorpciós tulajdonságairól

A 14. ábrán az  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l MB-t tartalmazó oldatok abszorpciós spektrumai láthatók. Megfigyelhető, hogy míg a vizes festékoldat  $\alpha$ -maximuma 665 nm-nél van,

I. táblázat

A tionin-detergens oldatok  $\alpha$ -sávjának

$k(\lambda)_{\max}$  értékei

$C_{Th}$ $C_{NaLS}$ $\cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
0	0,25	0,41	0,86	1,90	4,95	11,42
2	0,05	0,06	0,12	0,26	0,58	2,09
2,5	0,08	0,11	0,17	0,31	0,65	2,20
3	0,14	0,18	0,25	0,38	0,78	2,33
3,5	0,22	0,26	0,34	0,56	1,02	2,49
4	0,26	0,44	0,75	1,18	2,15	3,64
6	0,28	0,73	1,45	2,69	6,04	13,15
8	0,29	0,73	1,47	2,90	6,40	15,00



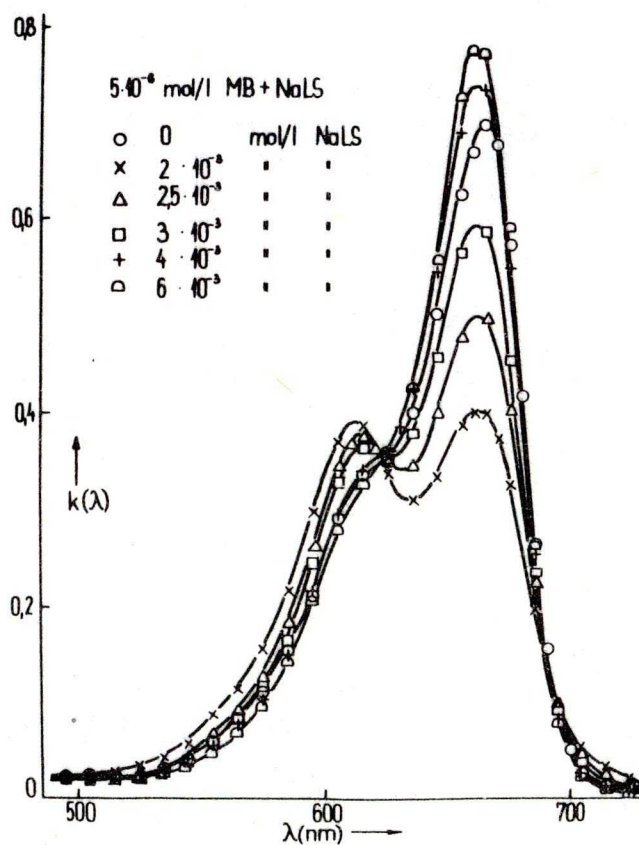
II. táblázat

A metilénkék-detergens oldatok  $\alpha$ -sávjának

$k(\lambda)_{\max}$  értékei

$C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3$ \diagdown $C_{\text{MB}}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
0	0,26	0,70	1,44	2,81	6,18	10,72
2	0,21	0,40	0,48	0,62	1,47	3,05
2,5	0,25	0,50	0,77	1,34	1,91	3,96
3	0,28	0,60	1,00	1,82	3,92	6,23
3,5	0,29	0,68	1,24	2,38	4,88	8,50
4	0,31	0,75	1,46	2,44	5,88	9,80
6	0,32	0,78	1,62	3,18	7,70	13,80
8	0,32	0,79	1,66	3,15	8,02	15,00

addig a detergenst tartalmazó oldatoké 661-662 nm-nél található. A detergensnek a rendszerbe való bevitele tehát a Th-éhoz képest ellenkező irányba, azaz a rövidebb hullámhosszak felé tolja el 3-4 nm-rel a MB monomer sávjának maximumát.



14. ábra

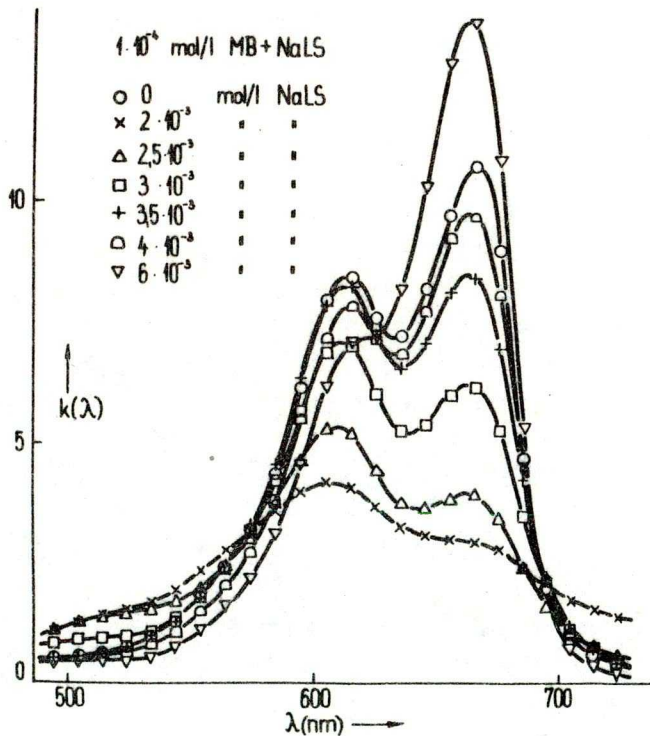
A 615 nm körül megjelenő kisebb maximum a dimérektől származó  $\beta$ -sáv. A Th+NaLS rendszerek abszorpciós spektrumaival összehasonlítva megállapítható, hogy a MB-t tartalmazó oldatok spektrumaiban a  $\beta$ -sáv kifejezet-

tebb, ami arra utal, hogy a MB dimerizációra való hajlama nagyobb, mint a Th-é. Különösen jól látható ez a 15. ábrán, az  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l MB vizes oldata esetén. Meg kell jegyezni azonban, hogy csak a vizes festékoldatok és nagy detergens koncentrációk esetén állíthatjuk azt, hogy a  $\beta$ -sáv egyértelműen a dimerizációtól származik. Ha megvizsgáljuk e sáv helyének és intenzitásának változását a detergens koncentráció függvényében, azt találjuk, hogy a 14. ábrán feltüntetett vizes festékoldat és a cmc fölötti detergens koncentrációk esetén 617 nm-nél csupán egy váll jelzi, míg a kis detergens koncentrációju oldatok spektrumában határozott helyi maximum formájában jelenik meg 611; 613 és 615 nm-nél. Ezek a hullámhosszak rendre  $2 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-3}$  és  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS koncentrációnak felelnek meg.

A fenti változásokat figyelembevéve, fel kell tételeznünk, hogy a  $\beta$ -sáv megjelenését nem minden detergens koncentrációnál okozza teljes egészében a dimerizáció, hanem a rendszerben feltehetően festék-detergens komplex sók is létrejönnek, melyek szintén ebben a hullámhossz tartományban rendelkeznek jelentős abszorpcióval. Ennek alapján magyarázható az a tény is, hogy kis mennyiségű detergensnek a rendszerbe való bevitele az  $\alpha$ -maximum jelentős csökkenését idézi elő /13. ábra/. A detergens koncentráció növekedésével - a detergens szolubilizáló hatására - ezen sók fokozatosan feloldódnak, és a cmc fölötti detergens koncentrációju

oldatok spektrumában már a  $\beta$ -sáv helye és intenzitása a vizes festékkoldathoz hasonló.

A 15. ábrán látható,  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l MB-t tartalmazó oldatok abszorpciós spektrumai már kissé más képet mutatnak. Ez azt bizonyítja, hogy nemcsak a detergens, hanem a festék koncentráció változása is nagymértékben befolyásolja e rendszerek abszorpciós tulajdonságait. A MB monomer sávjáról az előzőkben elmondottak ennél a festék koncentrációnál is érvényesek. A  $\beta$ -sáv azonban a festék koncentráció növekedésével olyannyira kifeje-



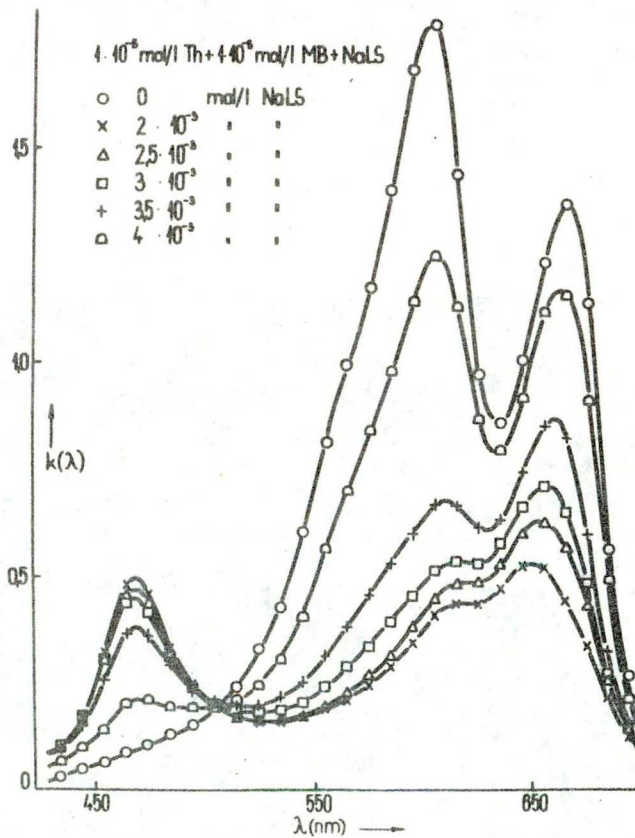
15. ábra



zetté vált, hogy a cmc alatti detergens koncentrációk esetén intenzitása meghaladja az  $\alpha$ -sávét.

c, A tionin-metilénkék-detergens rendszer abszorpciós tulajdonságairól

Az általunk vizsgált keverékoldatok minden esetben a két festék ekvimoláris keverékeit tartalmazták. Mivel kémiai kölcsönhatás lép fel mind a két festék /33/, mind a festékek és a detergens között /24/, így esetünkben még a vizes keverékoldatok abszorpciós spektruma sem



16. ábra

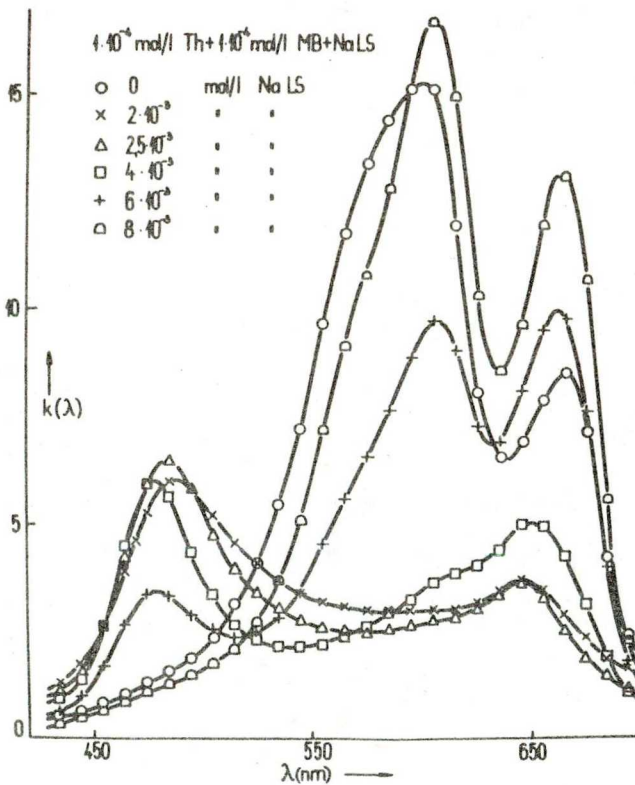
állítható elő a két festék abszorpciós koefficienseinek egyszerű összegzésével.

A 16. ábrán az  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l Th-t és MB-t tartalmazó oldatok abszorpciós spektrumait tüntettük fel. Keverékoldatok esetén is megfigyelhető, hogy a detergens bevitele a rendszerbe a Th monomer sávját a hosszabb, a MB-ét a rövidebb hullámhosszak felé tolja el néhány nm-rel. Az ábráról az is látható, hogy kis mennyiségű detergens hatására az  $\alpha$ -maximumok intenzitása nagymértékben lecsökken, majd a detergens koncentráció növekedésével megindul a "visszaszineződés", amint azt az egyes komponensek esetében külön-külön is láttuk.

Megfigyelhetünk azonban egy eddig nem tapasztalt változást is a MB monomer sávjának helyzetében, nevezetesen azt, hogy a detergens koncentráció csökkenésével az  $\alpha$ -maximum egyre inkább eltolódik a rövidebb hullámhosszak felé /a  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS-t tartalmazó oldat spektrumában már kb. 650 nm-nél van/. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a MB  $\alpha$ -sávját részben fedi a Th 640 nm körüli  $\sigma$ -sávja, melynek intenzitása - mint láttuk - a kis detergens koncentrációknál jelentős. Ezt az elképzelést az is alátámasztja, hogy a kis detergens koncentrációjú oldatokban a MB  $\alpha$ -maximuma intenzívebb, mint a Th-é - holott a vizes oldatban éppen fordítva van -, és csak a cmc fölötti,  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS koncentrációnál kerül egyensúlyba a két festék monomer sávja, éppen annál a detergens koncentrációnál,

ahol a  $\sigma$ -sáv intenzitása már csökkenőben van.

A spektrumokban 465 nm körül megjelenik a Th+NaLS komplexekre jellemző  $\tau$ -sáv a keverékoldatok esetében is, és kis festék koncentráció esetén megtalálhatjuk mellette /505 nm-nél/ az izobesztikus pontot is. A festék koncentráció növekedésével eltűnik az izobesztikus pont, és "felborul" a spektrumok eddigi rendje - amint az a 17. ábrán látható, amely az  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l Th-t és MB-t tartalmazó oldatok abszorpciós spektrumait mutatja.



17. ábra

Kis detergens koncentrációk esetén szinte teljesen hiányzik a Th  $\alpha$ -maximuma, ugyanugy a MB-é is, hiszen a spektrumokban 650 nm körül található maximum aligha tulajdonítható a monomer MB ionok abszorpciós sávjának, sokkal inkább a Th  $\sigma$ -sávjától származik. Ez annál is inkább valószínű, mivel a vizes, ill. a nagy detergens koncentrációju oldatok spektrumában már mindkét festék  $\alpha$ -maximuma a "helyén" van, azaz a Th-é 600, ill. 605 nm-nél, a MB-é pedig 665, ill. 662 nm-nél. A MB monomer sávjának, a Th  $\sigma$ -sávjának, ill. a kettő szuperpozíciójaként adódó maximumnak a helye és intenzitása a III. táblázatban található.

A keverékoldatok abszorpciós spektrumainak rövidhullámu végén megjelenő maximum sem teljesen azonos a Th  $\tau$ -sávjával. Bár kis festék koncentrációk esetén helye és intenzitásának változása /a detergens koncentráció függvényében/ igen hasonló a  $\tau$ -sávéhoz, a festék koncentráció növekedésével ez a hasonlóság mindinkább csökken, és a maximum helye is egyre inkább eltávolodik a  $\tau$ -sávétól /ld. IV. táblázat/. Feltételezhető, hogy ezt a változást vegyes festék-detergens /Th+MB+NaLS/ komplexek kialakulása okozza.



III. táblázat

A keverékoldatok abszorpciós spektrumaiban 660 nm körül  
található maximum helye és értéke

$C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3$ / $C_{\text{Th+MB}}$	0	2	2,5	3	3,5	4	6	8
$2 \cdot 10^{-6}$	665	657	660	661	662	662	662	662
	0,27	0,17	0,20	0,23	0,26	0,29	0,32	0,32
$5 \cdot 10^{-6}$	665	653	656	658	661	662	662	662
	0,66	0,32	0,39	0,47	0,56	0,68	0,81	0,81
$1 \cdot 10^{-5}$	665	649	652	654	658	661	662	662
	1,38	0,53	0,63	0,72	0,87	1,17	1,55	1,59
$2 \cdot 10^{-5}$	665	647	648	652	656	660	662	662
	2,58	0,88	1,09	1,25	1,52	1,98	2,98	3,12
$5 \cdot 10^{-5}$	665	643	645	646	651	657	662	662
	5,46	1,74	1,91	2,06	2,60	3,78	6,40	7,44
$1 \cdot 10^{-4}$	665	644	644	645	648	649	661	662
	8,55	3,70	3,64	3,59	4,07	5,02	10,02	13,17

IV. táblázat

A keverékoldatok abszorpciós spektrumaiban 470 nm körül található maximum helye és értéke

$C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3$ / $C_{\text{Th+MB}}$	2	2,5	3	3,5	4	6
$2 \cdot 10^{-6}$	466	466	466	-	-	-
	0,08	0,06	0,04	-	-	-
$5 \cdot 10^{-6}$	467	467	467	467	-	-
	0,23	0,20	0,17	0,15	-	-
$1 \cdot 10^{-5}$	468	467	467	468	469	-
	0,50	0,47	0,45	0,39	0,22	-
$2 \cdot 10^{-5}$	472	468	468	469	470	-
	1,02	0,98	0,92	0,85	0,65	-
$5 \cdot 10^{-5}$	478	477	476	475	474	-
	3,30	3,14	3,05	2,83	2,38	-
$1 \cdot 10^{-4}$	486	482	480	478	477	477
	6,03	6,51	6,71	6,40	6,04	3,50

### 3. A vizsgált rendszerek fluoreszcencia spektrumai

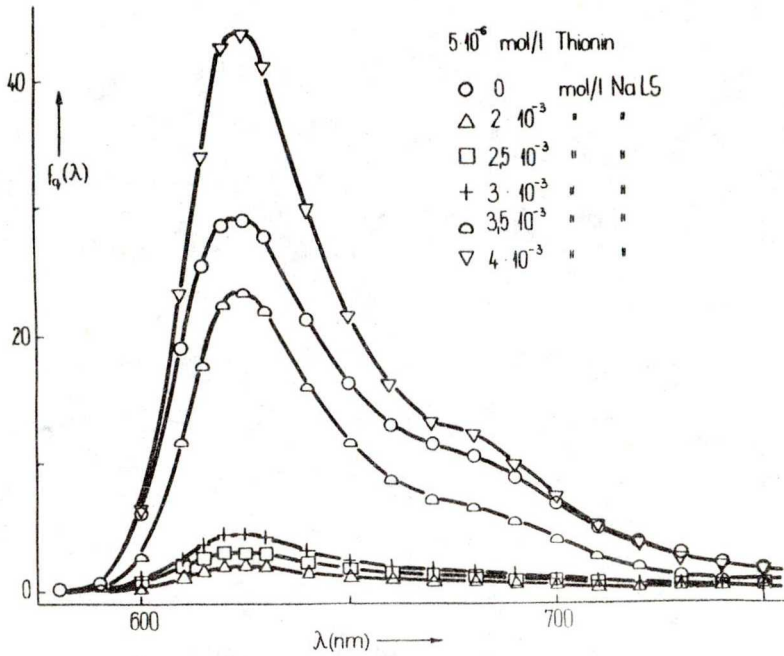
Ismeretes, hogy közvetlen mérésekkel csupán az un. külső lumineszcencia spektrum határozható meg. A mért külső fluoreszcencia spektrumokból az oldatok valódi v. belső lumineszcencia tulajdonságait a reabszorpció figyelembevételével kapjuk [11]. Mivel az általunk vizsgált festék-detergens rendszerek abszorpcióképessége meglehetősen nagy, a fluoreszcencia spektrumok felvételekor elsőlapu megfigyelést alkalmaztunk /a gerjesztő fény és a lumineszcencia fény iránya által bezárt szög kb.  $7-8^\circ$  volt/. Elsőlapu megfigyelés esetén a reabszorpcióra való korrigálás a következő összefüggés alapján végezhető el:

$$f_q(\lambda) = \text{konst} \cdot B(\lambda) \cdot \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} \cdot \frac{1}{\alpha}, \quad (10)$$

ahol  $B(\lambda)$  a mért lumineszcencia spektrum,  $\alpha = k(\lambda) \cdot l$  és  $\beta = k(\lambda') \cdot l$ ;  $l$  a lumineszkáló réteg vastagsága,  $\lambda$  a gerjesztő fény hullámhossza,  $\lambda'$  pedig a megfigyelés hullámhossza. Ezenkívül figyelembe vettük még a fotoelektron-sokszorozó spektrális érzékenységet is.

#### a, Az egykomponensű rendszerek emissziós tulajdonságairól

A 18. ábra az  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Th-t tartalmazó oldatok emissziós spektrumait mutatja hat különböző detergens

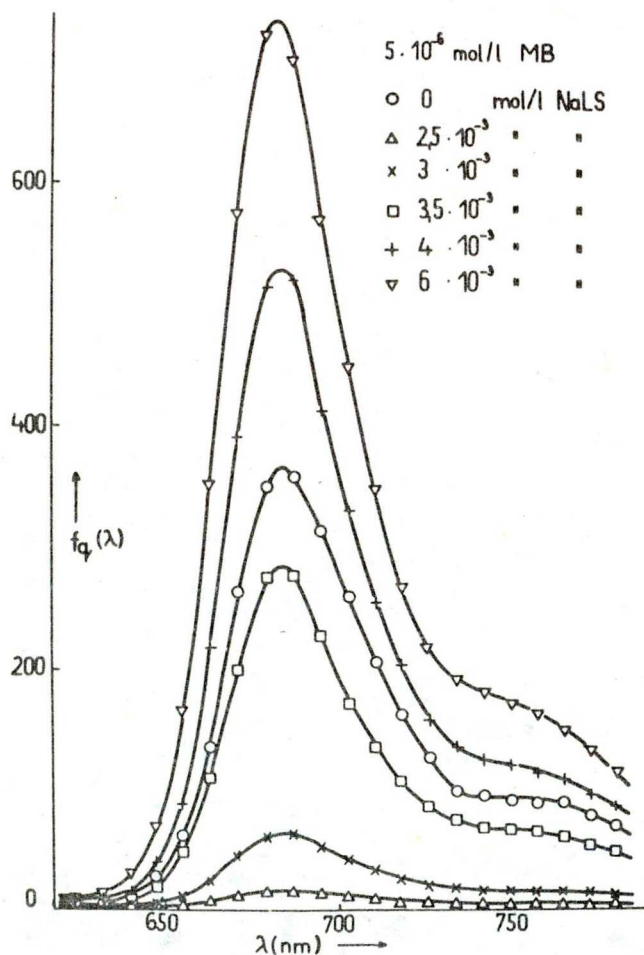


18. ábra

koncentráció esetén. Az ábráról látható, hogy a Th fluoreszcencia maximuma kb. 623 nm-nél található mind a vizes, mind pedig a NaLS-öt tartalmazó oldatoknál. Tehát a detergens bevitele a rendszerbe az emisszió maximumának helyét gyakorlatilag nem befolyásolja. A lumineszcencia-intenzitás -  $f_q(\lambda)$  - maximumának értéke viszont igen erősen lecsökken, ha kis mennyiségű detergenst viszünk az oldatba. A detergens koncentráció növekedésével az  $f_q(\lambda)_{\max}$  növekedése figyelhető meg. Azt a korábban említett tényt, hogy egy festék-detergens oldat fizikai tulajdonságai a cmc környezetében jelentősen megváltoznak, a 18. ábrán bemutatott emissziós spektrumok

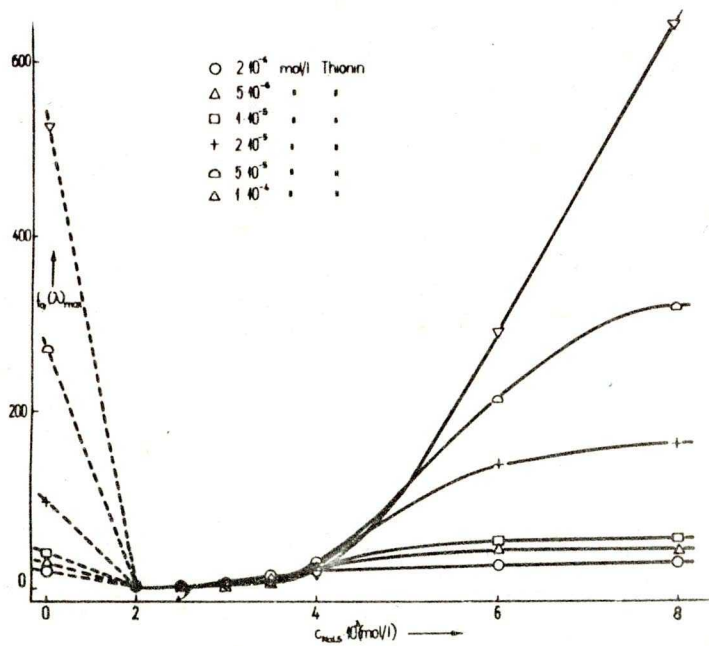
is igazolják. Látható, hogy a cmc-nél kisebb NaLS koncentrációjú oldatok spektrumai jól elkülöníthetők a cmc feletti detergens koncentrációjú oldatok spektrumaitól, és a legnagyobb intenzitásbeli változás éppen a  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l és a  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS koncentrációhoz tartozó spektrumok között figyelhető meg.

A 19. ábrán az  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l MB koncentrációjú oldatok emissziós spektrumait tüntettük fel. Az ábráról látható, hogy a vizes festékoldat fluoreszcencia maximuma kb. 683 nm-nél van, és a maximum helye nem



19. ábra

változik meg akkor sem, ha detergenst viszünk a rendszerbe. A kevés detergenst tartalmazó oldatok lumineszcencia-intenzitása - a Th+NaLS rendszerhez hasonlóan - itt is lényegesen kisebb, mint a vizes oldaté, és a detergens koncentráció növekedésével növekszik a rendszer emisszióképessége.



20. ábra

A 20. ábrán az emissziós maximumok értékének változása látható a detergens koncentráció függvényében a Th+NaLS rendszer esetében. A MB+NaLS oldatok hasonló viselkedést mutatnak, amint az az V. és a VI. táblázat összehasonlításából is kitűnik, amelyek a Th+NaLS, ill. a MB+NaLS rendszerek  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékeit tartalmazzák.

V. táblázat

A tionin-detergens oldatok relativ  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékei

$C_{\text{Th}} \backslash C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
0	3,1	4,5	6,3	15,3	42,3	81,8
2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,5	0,7
2,5	0,7	0,5	0,3	0,5	0,5	0,7
3	1,3	0,7	0,5	0,8	0,6	0,8
3,5	2,4	1,3	0,8	1,1	0,9	0,9
4	3,0	3,6	3,1	3,8	3,3	2,7
6	4,1	6,7	8,5	21,9	33,5	45,0
8	4,7	6,7	8,9	25,5	50,1	100,0

VI. táblázat

A metilénkék-detergens oldatok relativ  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékei

$C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3 \backslash C_{\text{MB}}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
0	0,7	2,1	4,3	10,6	24,2	38,8
2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,6
2,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4
3	0,7	0,4	0,2	0,1	0,3	0,4
3,5	1,2	1,6	0,9	0,6	0,4	0,5
4	1,4	3,0	4,2	5,1	3,4	1,3
6	1,6	4,2	8,9	16,5	37,1	52,5
8	1,6	4,3	9,7	16,8	46,1	100,0

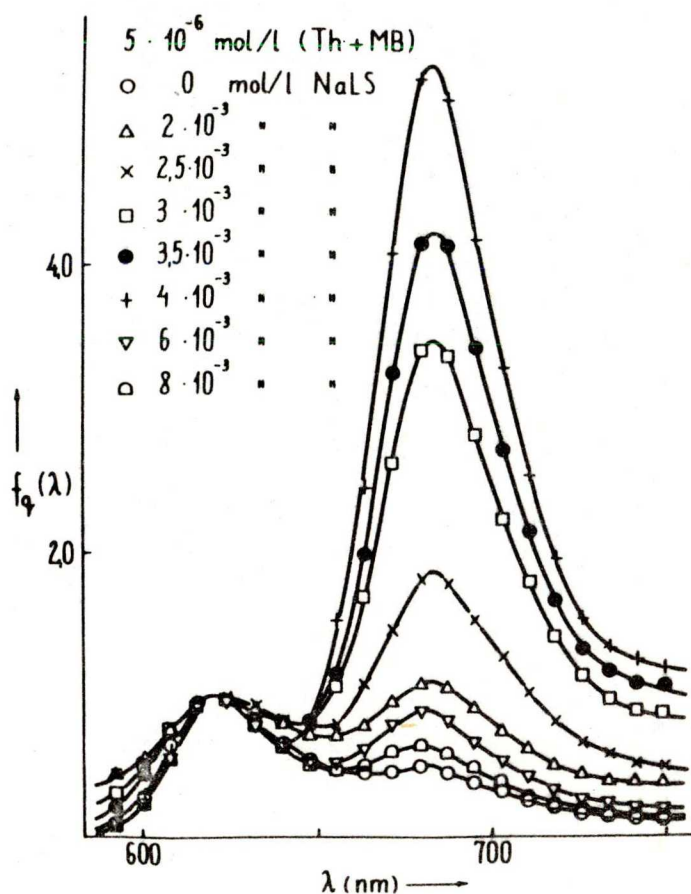


/A táblázatokban a jobb összehasonlíthatóság érdekében relativ intenzitásokat tüntettünk fel./ Mind a hat festék koncentráció esetén megfigyelhető, hogy a festékelatok lumineszcencia-intenzitása jelentős mértékben lecsökken kis mennyiségű detergens hatására. Az is megállapítható - összehasonlítva a 13. ábrával -, hogy a NaLS koncentráció függvényében az  $f_q(\lambda)_{\max}$  az abszorpció  $\alpha$ -maximumához hasonló menetet mutat. Lényeges különbség a kis detergens koncentrációknál megfigyelhető csökkenés mértékében van. Míg az abszorpciós maximumok értéke 12-24 %-a a vizes oldatok abszorpciójának, addig az emissziós maximumok értéke 1-10 %-ra csökken a vizes oldatokéhoz képest, azaz a lumineszcencia csaknem kioltódik. Az ábráról /és a VI. táblázatból/ látható, hogy az  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékek - a  $k(\lambda)_{\max}$ -hoz hasonlóan - a nagyobb detergens koncentrációknál  $/4 \cdot 10^{-3}$  mol/l felett/ meghaladják a vizes oldatokban mért értékeket. Az  $f_q(\lambda)_{\max}$  magasabb értékei a vizes oldatokban jelenlevő festék aggregátumok szolubilizációjának tulajdoníthatók. Ez arra az érdekes eredményre vezet, hogy a nagy detergens koncentrációjú oldatok esetében a lumineszcencia koncentrációs kioltása nem figyelhető meg. Ehelyett a lumineszcencia-intenzitás a festék koncentráció növekedésével növekszik.

b, A kétkomponensű rendszerekben lejátszódó  
energiaátadásról

A keverékoldatok fluoreszcencia spektrumainak felvételekor 546 nm hullámhosszu gerjesztő fényt alkalmaztunk. Ennél a hullámhossznál a Th abszorpcióképessége lényegesen nagyobb, mint a MB-é, következésképpen ha feltételezzük, hogy a két komponens között nincs energiaátadás, és hogy a két komponens lumineszcencia hatásfoka közel azonos, akkor olyan fluoreszcencia spektrumot kell kapnunk, amelyben a Th sávjának intenzitása nagyobb, mint a MB-é. Ez látható a 21. ábrán az  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l Th és MB vizes oldata esetében. /A 21. és a 22. ábra spektrumai a Th maximumánál 1-re vannak szorozva./ Megfigyelhető azonban, hogy ha detergenst viszünk a rendszerbe, a MB relatív intenzitása megnő, mégpedig a detergens koncentráció növekedésével egyre nagyobb mértékben. A  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS koncentrációnál a MB fluoreszcencia-intenzitás értéke már több, mint ötszöröse a Th-énak. A detergens koncentráció további növekedése a MB relatív intenzitásának csökkenését idézi elő.

Az a tény, hogy a MB emisszió-intenzitása bizonyos detergens koncentrációknál többszöröse a Th-énak, azt bizonyítja, hogy a két festék molekulái között olyan kölcsönhatás jön létre, amelynek során a Th gerjesztési energiájának egy részét átadja a MB-nek, azaz a rend-



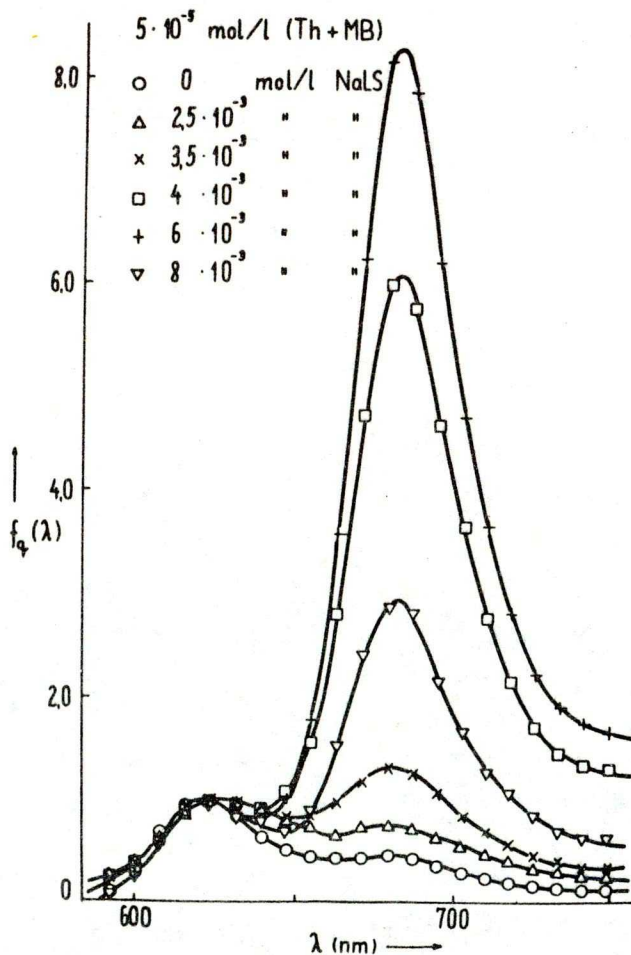
21. ábra

szerben a szenzibilizált fluoreszcencia jelensége figyelhető meg.

A MB relatív fluoreszcencia-intenzitásának a detergens koncentrációtól függő változása azzal magyarázható, hogy megfelelő számú micella jelenléte esetén a két festéknek a micellákon adszorbeálódott molekulái optimális távolságra helyezkednek el egymástól, így közöttük az energiaátadás gyakorisága maximális. Ha a "megfelelőnél" több vagy kevesebb micella van a rendszerben, a festék molekulák közötti távolság az opti-

málistól eltérő, tehát az energiaátadás gyakorisága kisebb /33/.

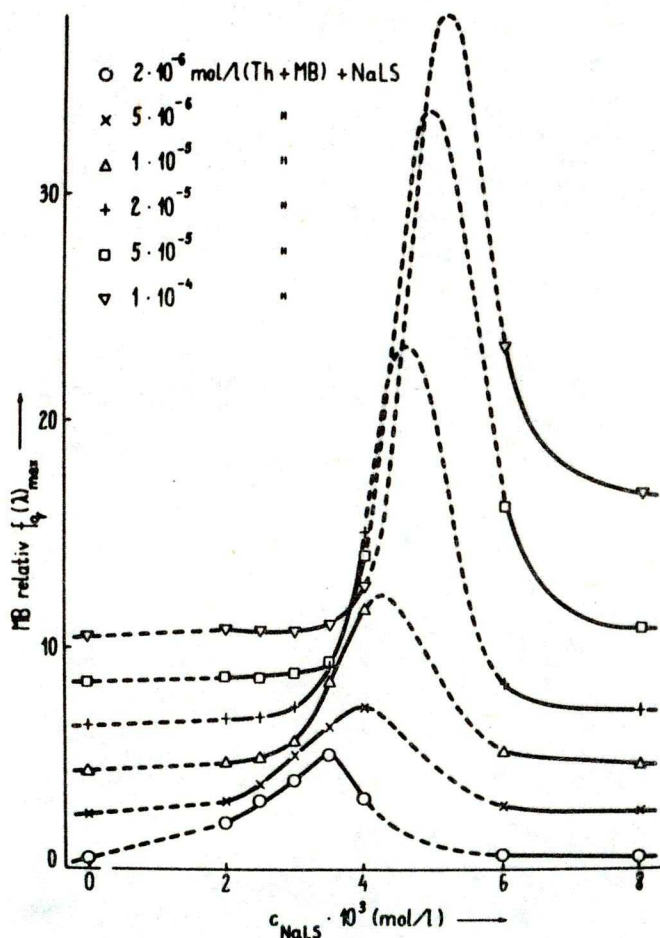
A 22. ábra az  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l festék koncentrációju keverékoldatok emissziós spektrumait mutatja. Az ábráról látható, hogy - a nagyobb számú festék molekulának megfelelően - nagyobb  $6 \cdot 10^{-3}$  mol/l/ NaLS koncentrációnál maximális az energiaátadás hatékonysága. Az is megfigyelhető, hogy ennél a festék koncentrációnál a maximális energiaátadás esetén az akceptor által kisugárzott lumineszcencia-fény intenzitása kb. nyolcszo-



22. ábra

rosa a donorénak, míg a kisebb  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l/ festék koncentrációnál ez csak ötszöröse volt.

A 23. ábrán a MB-nek a keverékoldatokban mért relatív  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékeit tüntettük fel a detergens koncentráció függvényében hat festék koncentráció ese-



23. ábra

tén. /A jobb áttekinthetőség érdekében az ábrán a görbék nullpontjai egymáshoz képest 2 egységgel el vannak tolvva; a mért relatív  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékek a VII. táblázatban találhatóak./ Az ábráról látható, hogy a festék kon-

VII. táblázat

A MB keverékoldatokban mért relatív  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékei

$C_{\text{Th+MB}}$ $C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
0	0,50	0,50	0,49	0,51	0,46	0,48
2	2,12	1,10	0,82	0,84	0,65	0,69
2,5	3,22	1,86	1,04	0,88	0,66	0,70
3	4,05	3,50	1,82	1,35	0,84	0,71
3,5	5,24	4,24	4,48	3,14	1,34	1,00
4	3,22	5,34	7,68	9,08	6,02	2,68
6	0,66	0,88	1,32	2,35	8,23	13,23
8	0,55	0,64	0,77	1,20	2,87	6,83

centráció növekedésével egyre nagyobb lesz az a detergens koncentráció, amelynél az energiaátadás a legnagyobb gyakorisággal megy végbe. Ennek az az oka, hogy minél több festék molekula van a rendszerben, annál több micellára van szükség ahhoz, hogy a micellákon adszorbeálódott festék molekulák az energiaátadás szempontjából optimális távolságra helyezkedjenek el egymástól. Ugyanakkor a festék koncentráció növekedésével a MB maximális relatív  $f_q(\lambda)_{\max}$  értéke is növekszik. Figyelembe véve azt, hogy a vizes festékoldatokban mért relatív  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékek gyakorlatilag nem változnak, és hogy a MB lumineszcencia hatásfoka csak kb. fele a Th-énak, ez arra enged következtetni, hogy a festék koncentráció növekedésével egyre több olyan donor-akceptor pár jön létre, amelyek között energiaátadás játszódik le. Az energiaátadás hatékonyságát tehát kisebb mértékben ugyan, de a festék koncentráció változása is befolyásolja.

A VIII. táblázatban a Th keverékoldatokban mért  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékeit foglaltuk össze, a 0 mol/l NaLS koncentrációnál egységesen 100-nak véve az értékeket. Összehasonlítva az itt bemutatott értékeket az V. táblázat adataival, amely a Th-nak az egykomponensű oldatokban mért  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékeit tartalmazza, a következő megfontolást tehetjük. Nevezzük azt a detergens koncentrációt, amelynél az energiaátadás maximális, "optimális" detergens koncentrációnak, és jelöljük az itt mért  $f_q(\lambda)_{\max}$

VIII. táblázat

A Th keverékoldatokban mért relativ  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékei

$C_{\text{Th+MB}} \backslash C_{\text{NaLS}} \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	2,7	1,3	0,6	0,4	0,4	0,5
2,5	4,0	1,4	0,7	0,5	0,4	0,5
3	7,3	2,3	0,8	0,7	0,5	0,5
3,5	15,0	4,1	1,3	0,8	0,7	0,5
4	39,8	13,8	3,7	1,7	0,9	0,6
6	152,9	105,7	80,9	48,9	9,0	4,1
8	162,0	121,4	120,0	102,5	43,8	13,3



értékeket  $F_o$ -val, a vizes oldatokban mért értékeket pedig  $F_v$ -vel. Ha  $F_o$ -t  $F_v$ -hez viszonyítjuk, akkor azt találjuk, hogy az egykomponensű oldatokban  $F_o$  értéke 25-81 %-a  $F_v$ -nek, míg a keverékoldatokban csak 2-15 %-a /a festék koncentrációtól függően/. Ez azt mutatja, hogy a keverékoldatokban - az "optimális" detergens koncentrációnál - a Th lumineszcenciája csaknem teljesen kioltódik. Kézenfekvő az az elgondolás, hogy ez a kioltó hatás a  $Th \rightarrow MB$  energiaátadás következtében lép fel.

Megállapíthatjuk tehát, a fenti eredmények alapján, hogy mind a MB, mind pedig a Th lumineszcencia-intenzitásának változásából arra lehet következtetni /külön-külön és együtt is/, hogy a Th+MB+NaLS rendszerekben energiaátadás megy végbe a két festék molekulái között. Pontosabban, hogy a Th által felvett gerjesztési energia sugárzás nélkül átadódik a MB-nek.

#### 4. Az abszorpció és lumineszcencia spektrumok közötti kapcsolatáról

A  $k(\nu)$  abszorpció és az  $f_q(\nu)$  emissziós színek között SZTEPANOV /36/ a következő kapcsolatot állapította meg:

$$\frac{f_q(\nu)}{k(\nu)} = D(T)\nu^3 e^{-h\nu/kT}, \quad (11)$$

ahol  $D(T)$  a  $\bar{\nu}$  hullámszámtól független állandó,  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $h$ , ill.  $k$  a Planck-, ill. Boltzmann-féle konstans. Sztepanov abból a feltevésből indult ki, hogy  $a$ , a lumineszcenciaképes molekulák eloszlása mind az alap-, mind a gerjesztett állapot vibrációs szintjein a kísérleti  $T$  hőmérséklethez tartozó egyensúlyi eloszlásnak felel meg;  $b$ , az alapállapot vibrációs szintjei közötti optikai átmenetek száma elhanyagolható az alapállapot és a gerjesztett állapot közötti átmenetek számához képest. Ezen feltételek teljesülése esetén univerzálisan érvényes a (11) egyenlet.

A Sztepanov- összefüggés érvényességének kísérleti vizsgálatára ALJENCEV /37/ javasolta annak a következő alakba való átirását:

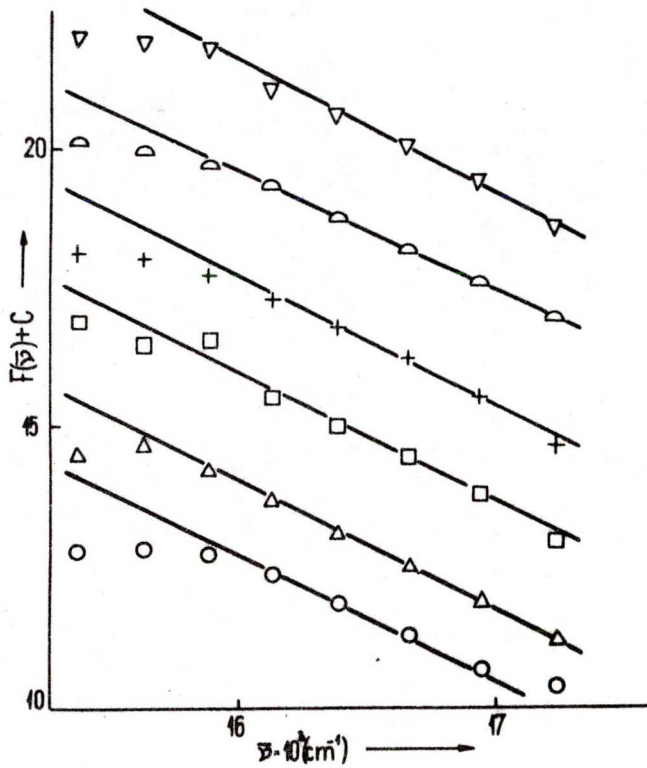
$$F(\bar{\nu}) \equiv 3 \lg \bar{\nu} - \lg \frac{f_q(\bar{\nu})}{k(\bar{\nu})} + \text{konst} = \frac{h\bar{\nu}lge}{kT} \quad (12)$$

A (12) egyenlet szerint az  $F(\bar{\nu})$  függvény lineáris a hullámszám függvényében, és az egyenes meredekségét a  $T$  hőmérséklet szabja meg. Ennek alapján tehát meg lehet határozni a vizsgált rendszer hőmérsékletét.

Több szerző /ld. pl. /37/, /38/, /39/, /40/ / kísérleti eredményei azt mutatják, hogy az  $F(\bar{\nu})$  függvény lineáris az abszorpciós és lumineszcencia spektrumok átfedési tartományának jelentős részén, de az egyenesek hajlásszögéből számított hőmérséklet  $/T^*/$  általában magasabb a kísérleti  $/T/$  hőmérsékletnél. A ki-

sérleti tapasztalatok alapján ezt azzal magyarázzák, hogy a fluoreszkáló molekulák által abszorbeált fényenergiának hőenergiává átalakult része egy olyan kölcsönhatás közben adódik át a környezetnek, amelynek relaxációs ideje összemérhető a gerjesztett állapot élettartamával. Ez azt jelenti, hogy a lumineszcencia emisszióban résztvevő molekulák lokális hőmérséklete magasabb a preparátum makroszkópikus hőmérsékleténél. Hasonló következtetésre jutott JABLONSKI /41/ is a gerjesztési energiafelesleg disszipációjának elméleti tanulmányozása során.

Kísérleti eredményeink azt igazolják, hogy a Sztepanov által kapott univerzális összefüggés jól alkalmazható festék-detergens rendszerekre is. A 24. ábrára a Th vizes oldatainak esetén kapott Sztepanov-egyenéseket mutatja  $2 \cdot 10^{-6}$  /o/;  $5 \cdot 10^{-6}$  /Δ/;  $1 \cdot 10^{-5}$  /□/;  $2 \cdot 10^{-5}$  /+/;  $5 \cdot 10^{-5}$  /△/ és  $1 \cdot 10^{-4}$  /▽/ mol/l festék koncentrációnál. Látható az ábráról, hogy a (12) egyenlet alapján meghatározott  $F(\nu)$  függvények linearitása jól teljesül széles spektrumtartományban. Hasonlóan jól teljesül a (12) összefüggés - és következésképpen (11) is - a MB vizes oldatainak, valamint a detergenst tartalmazó festékkoldatok esetében is. A kisebb frekvenciák tartományában azonban eltérés tapasztalható a linearitástól, amelynek értelmezését /39/-ben adták meg. Ott mutattak rá arra is, hogy a (11) összefüggés levezetésénél Sztepanov hallgatólagosan feltételezte, hogy a



24. ábra

rendszerben csak egy lumineszkáló anyag van jelen, ennélfogva az keverékkoldatokra nem alkalmazható.

A Th vizes, valamint a  $6 \cdot 10^{-3}$  mol/l NaLS-ot tartalmazó oldatainak esetén,  $T=298^\circ\text{K}$  kísérleti hőmérsékletnél számított lokális hőmérséklet értékek a IX. táblázatban találhatóak. Eredményeink láthatóan alátámasztják azt a korábbi tapasztalatot, hogy a gerjesztett molekulák lokális hőmérséklete általában nagyobb a preparátum makroszkópikus hőmérsékleténél. A IX. táblázat

IX. táblázat

$T^*(^{\circ}K)$

$C_{Th} / C_{NaLS}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
0	329,1	312,6	303,5	296,3	288,8	285,4
$6 \cdot 10^{-3}$	373,7	357,3	346,6	336,1	324,9	320,3

adatai azt is mutatják, hogy a lokális hőmérséklet értéke mindkét vizsgált esetben csökken a festék koncentráció növekedésével. Ez látszólag ellentétben van a /42/-ben megadott eredményekkel, amely szerint a  $T^*$  értékek növekednek a festék koncentráció növekedésének hatására. Ez az ellentmondás feloldható annak a már említett ténynek a figyelembe vételével, hogy a detergens oldatokban a lumineszcencia koncentrációs kioltása nem figyelhető meg. Ilyen esetekben ugyanis a gerjesztett állapot élettartama hosszabb, így az emisszió pillanatáig a gerjesztési energia nagyobb része disszipálódik a rendszerben, és ez eredményezi a gerjesztett molekulák lokális hőmérsékletének csökkenését /43/.

Nincs még világos magyarázat azonban arra, hogy a  $T^*$  értékek miért magasabbak a  $6 \cdot 10^{-3}$  mol/l detergens koncentrációju oldatokban, mint a vizes festékoldatokban. Ennek a jelenségnek egy triviális magyarázatát kapjuk akkor, ha az azonos festék és különböző detergens koncentrációju oldatok  $k(\lambda)_{\max}$  és  $f_q(\lambda)_{\max}$  értékeit összehasonlítjuk. Az  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l Th-t tartalmazó oldatok esetén pl. a  $6 \cdot 10^{-3}$  mol/l detergens koncentrációnál a  $k(\lambda)_{\max}$  növekedése 15 % a vizes oldatéhoz viszonyítva, míg az  $f_q(\lambda)_{\max}$  esetén 45 %-os csökkenés figyelhető meg. Valószínűleg ez okozza a magasabb  $T^*$  értékeket a detergenst tartalmazó rendszerekben.

A MB-t tartalmazó oldatok esetén is elvégeztük ezeket a számításokat, az eredményeket azonban nem közöljük, mert a lumineszcencia-intenzitás mérése ezekben a rendszerekben - a MB kis lumineszcencia hatásfoka miatt - a lokális hőmérséklet meghatározásához nem elég pontos.

## VI. ÖSSZEFOGLALÁS

A festék-detergens rendszerek vizsgálata során nyert eredményeinket röviden a következőkben foglalhatjuk össze:

1. Az elektromos vezetőképesség mérésével meghatározott kritikus micella koncentráció értéke a tiszta NaLS esetén  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l, festék jelenlétében pedig  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

2. A festék-detergens oldatok abszorpciós tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolja mind a detergens, mind a festék koncentráció változása. Az abszorpciós spektrumok rövidhullámu végén megjelenő mellékmaximum festék-detergens komplexek jelenlétére enged következtetni. A spektrumok alapján az is megállapítható, hogy a rendszerben magasabb rendű festék aggregátumok is kialakulnak. Ezek a képződmények azonban csak meghatározott festék és detergens koncentráció határok között észlelhetők. A keverékoldatok és az egykomponensű oldatok abszorpciós együtthatóinak összehasonlításából azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kétkomponensű festék-detergens rendszerek esetén nem teljesül az abszorpció additivitása, azaz a két festék molekulái egymással kölcsönhatásba lépnek.

3. Bár az egykomponensű rendszerek emissziós tulajdonságai is nagymértékben megváltoznak a detergens koncentráció változásának hatására, ez a változás még sokkal szembetűnőbb a keverékoldatok esetén. A kétkomponensű festék-detergens rendszerekben a szenzibilizált fluoreszcencia jelensége figyelhető meg, amely a fluoreszcencia spektrumok alapján nyomon követhető. Minden festék koncentráció esetén meghatározható egy "optimális" detergens koncentráció, amelynél a sugárzás nélküli energiaátadás gyakorisága maximális. Ez azt bizonyítja, hogy a rezonanciás energiaátadás hatékonysága függ a rendszer strukturájának rendezettségi fokától.

4. A gerjesztett festék molekuláknak a Sztepanov-összefüggés alapján számított lokális hőmérséklet értékei csökkennek a festék koncentráció növekedésének hatására. Ez megfelel annak a tapasztalatnak, hogy - a vizsgált koncentráció tartományon belül - a festék-detergens oldatokban a lumineszcencia koncentrációs kioltása nem figyelhető meg.

Eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy:

a, a festékeket tartalmazó micellarendszerek alkalmas modellként szolgálhatnak a fotoszintézis primer folyamatainak tanulmányozásához, mivel - meghatározott koncentráció tartományon belül - szerkezetük és méreteik jól közelítik a kloroplasztét, és a festék molekulák között lejátszódó energiaátadás természete meg-



felel a pigmentek közötti energiaátadásnak;

b, a rendezett strukturával bíró festék-detergens oldatokra általában alkalmazható a sugárzás nélküli energiaátadás Förster által kidolgozott elmélete, mivel a Förster-elmélet alkalmazhatóságának kritériumai ezen rendszerekre teljesülnek, ha a festékek koncentrációját és a rendszer rendezettségi fokát /azaz a detergens koncentrációját/ alkalmasan választjuk meg.

Köszönettel tartozom dr Ketskemény István és dr Szalay László tanszékvezető professzoroknak, hogy ezen dolgozat elkészítéséhez szükséges méréseket intézetükben elvégezhettem.

Ezuton is köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, dr Hevesi János docensnek a vizsgálatok során nyújtott sokoldalú segítségért és az értékes diszkusszióért.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- /1/ Förster, Th.: Radiation Research Suppl. 2, 326,  
1960.
- /2/ Förster, Th.: Ann. Physik 2, 55, 1948.
- /3/ Dvysens, L. N. M.: Progress in Biophysics 14, 1,  
1964.
- /4/ Förster, Th.: Discussion of the Faraday Society  
27, 7, 1959.
- /5/ Farkas G.: Növényi anyagcsereélettan /Akadémiai  
Kiadó, Budapest, 1968./
- /6/ Boriszov, A. Ju.: DAN SzSzSzR 173, 208, 1967.
- /7/ Litvin, F. F., B. A. Guljajev: DAN SzSzSzR 169,  
1187, 1966.
- /8/ Guljajev, B. A., F. F. Litvin: Biofizika 12, 845,  
1967.
- /9/ Rabinowitch, E.: Tr. V. Mezsdunar. Biohim. Szimpoz.  
VI. IAN SzSzSzR, Moszkva, 1962.
- /10/ Arnold, W., E. S. Meek: Arch. Biochem. and Biophys.  
60, 82, 1956.
- /11/ Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen  
/Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951./
- /12/ Förster, Th.: Z. für Naturwissenschaften 33, 166,  
1946.
- /13/ Ketskemény I.: Z. Naturforsch. 179, 666, 1962.

- /14/ Lamola, A. A., N. J. Turro: Energy Transfer and Organic Photochemistry /Interscience Publishers, New York, London, Sidney, Toronto, 1969./
- /15/ Dombi J.: Kandidátusi értekezés, Szeged, 1967.
- /16/ Duysens, L. N. M.: Thesis, Utrecht, 1952.
- /17/ Tweet, A. G., W. D. Bellamy, G. L. Gaines, Jr.: J. Chem. Phys. 41, 2068, 1964.
- /18/ Harkins, W. D., R. W. Mattoon, M. L. Corrin: J. Am. Chem. Soc. 68, 220, 1946.
- /19/ Winsor, P. A.: Chem. Rev. 68, 1, 1968.
- /20/ Hartley, G. S.: Kolloid Z. 88, 22, 1939.
- /21/ Gallot, B., A. E. Skoulios: Kolloid-Z. Z. Polymere, 208, 37, 1966.
- /22/ Williams, R. J., J. N. Phillips, K. J. Mysels: Trans. Faraday Soc. 51, 728, 1955.
- /23/ Corrin, M. L., H. B. Klevens, W. D. Harkins: J. Chem. Phys. 14, 480, 1946.
- /24/ Mukarjee, P., K. J. Mysels: J. Am. Chem. Soc. 77, 2937, 1955.
- /25/ Klevens, H. B.: J. Chem. Phys. 51, 1143, 1947.
- /26/ Stigler, D.: J. Chem. Phys. 68, 3603, 1964.
- /27/ Corrin, M. L., W. D. Harkins: J. Chem. Phys. 14, 641, 1946.
- /28/ Terenin, A. N.: IAN SzSzSzR szer. biol. 3, 369, 1947.
- /29/ Hevesi J., E. Lehoczki, E. Bálint: Zs. Prikl. Szpektr. 13, 458, 1970.

- /30/ Erdey-Gruz T., Proszk J.: Fizikai kémiai praktikum /Tankönyvkiadó, Budapest, 1962./
- /31/ Mátrai T.: Gyakorlati spektroszkópia /Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963./
- /32/ Dombi J.: Acta Phys. Hung. 25, 287, 1968.
- /33/ Singhal, G. S., E. Rabinowitch, J. Hevesi, V. Srinivasan: Photochem. Photobiol. 11, 531, 1970.
- /34/ Lehoczki E., J. Hevesi: DAN SzSzSzR 206, 1158, 1972.
- /35/ Lehoczki E.: Doktori disszertáció, Szeged, 1971.
- /36/ Sztepanov, B. I.: DAN SzSzSzR 112, 839, 1957.
- /37/ Aljencev, M. N.: Opt. i Szpektr. 4, 690, 1958.
- /38/ Rjazanova, E. F., M. Sz. Fagyjejeva, T. Sz. Pavlina: IAN SzSzSzR 24, 769, 1961.
- /39/ Ketskemény I., J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. Hung. 12, 263, 1960.; uo. 14, 165, 1962.; Ann. Phys. 8, 342, 1961.
- /40/ Bálint E., J. Hevesi, E. Lehoczki: Acta Phys. et Chem. Szeged 17, 119, 1971.
- /41/ Jablonski, A.: Acta Phys. Polon. 26, 427, 1964.
- /42/ Hevesi J., L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 103, 1962.
- /43/ Hevesi J., Zs. Rózsa: Acta Phys. et Chem. Szeged 17, 127, 1971.