

József Attila Tudományegyetem
Biofizikai Tanszék és Kísérleti Fizikai Tanszék

Szegedi Orvostudományi Egyetem
Orvosi Vegytani Intézet

AZ INDUKTIV REZONANCIÁS ENERGIAÁTADÁS VIZSGÁLATA
FESTÉK-DETERGENS MODELLRENDSZEREKEN

Doktori disszertáció

Vass Imre

S Z E G E D

1976

B1375



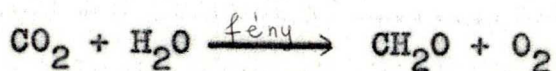
TARTALOMJEGYZÉK

1.	Bevezetés	1.
2.	A biológiai rendszerekben végbemenő energiaátadási folyamatokról.....	4.
2.1.	A rezonanciás energiaátadás típusai.....	4.
2.2.	Az induktív rezonanciás energiaátadás Förster-féle elmélete.....	7.
3.	Az induktív rezonanciás energiaátadással kapcsolatos jelenségek.....	14.
3.1.	A lumineszcencia kioltása.....	14.
3.2.	A koncentrációs depolarizáció.....	18.
3.3.	A rezonanciás energiaátadási mechanizmus alkalmazhatósága fotoszintetizáló rendszerekre.....	22.
4.	A modellek szerepe a fotoszintézis fizikai folyamatainak tanulmányozásában.....	24.
4.1.	A modellezés fogalma és a modellek általános tulajdonságai.....	24.
4.2.	A gyakrabban használt modellrendszerek....	25.
4.3.	A festék-detergens rendszerek általános tulajdonságai.....	26.
5.	Az alkalmazott modell összetétele.....	31.
5.1.	A detergens és a festék tulajdonságai.....	31.
5.2.	Az oldatok összeállítása.....	33.
6.	A kísérleti módszerek és berendezések leírása.....	35.

6.1. Az abszorpciós spektrumok felvétele és felbontása.....	35.
6.2. A lumineszcencia relatív hatásfokának meghatározása.....	38.
6.3. A polarizációs fok-mérő berendezés ismertetése.....	40.
7. A kísérleti eredmények ismertetése és értékelése.....	49.
7.1. A NaLS-T rendszerek abszorpciós tulajdonságai.....	49.
7.2. A relatív hatásfok mérések eredményei.....	62.
7.3. A polarizációs fok mérések eredményei.....	70.
7.4. A festék-detergens rendszerek lényeges paraméterei.....	76.
8. Az eredmények összefoglalása.....	81.
9. Függelék.....	83.
Felhasznált irodalom.....	88.

1. BEVEZETÉS

A fotoszintézis a földi élet alapvető jelentőségű folyamata, melynek során a növények széndioxidból és vízből, a Nap fényenergiájának felhasználásával szerves vegyületeket állítanak elő, ami a következő bruttó egyenlettel írható le:



E folyamat két alapvető reakcióra épül: az egyik, a fizikai jellegű fényreakció, amely a fényenergia elnyelését és a reakciócentrumhoz való eljuttatását foglalja magában. Az ezt követő - sötét - szakaszban mennek végbe a fotokémiai és enzimatisz folyamatok, amelyek során energiában gazdag szerves anyagok keletkeznek.

Ezek a folyamatok a növényekben található, bonyolult összetételű és felépítésű pigment rendszerekben, az un.

kloroplasztiszokban játszódnak le. A fotoszintetikus pigmentek: klorofill-a, -b, karotinoidok, stb. a kb. 350-800 nm hullámhossztartományba eső fény elnyelésére képesek.

A pigmentek két fotokémiai rendszert alkotnak, melyek működése kiegészíti egymást. Az 1. pigmentrendszer - mely csak a 700 nm-nél nagyobb hullámhosszu fény hatására működik - végzi a CO_2 redukcióját, a 2. pigmentrendszer pedig a víz fotolízisét.

EMERSON és ARNOLD /1,2/ vetették fel először azt a gondolatot, hogy van egy olyan legkisebb funkcionális (esetleg morfológiai) egység, amelyben a fotoszintézis

teljes folyamata még végbemegy. Ez az u.n. fotoszintetikus egység, amely mintegy 200-400 klorofill molekulát tartalmaz. Ezek nagy része csak a fény elnyelésében vesz részt, és kb. 0,25-0,4% a reakciócentrumot alkotó pigmentek aránya / 3/. A reakciócentrumban, amely KATZ / 4 / vizsgálatai szerint speciálisan kötődött klorofill-a molekulákból áll, kapcsolódnak össze a fotoszintézis fizikai és kémiai folyamatai.

A fotoszintézis kutatás fontos feladata a primer reakcióhoz tartozó energiavándorlás mechanizmusának tisztázása. Az in vivo rendszerek vizsgálatát nagyon megnehezíti, hogy nem ismert a pigment rendszerek összetétele, az egyes pigmentformák koncentrációja, és ezek a rendszerek nagyon érzékenyek a környezeti hatásokra (fény, hő, stb.) Ezért általánosan elterjedt a különböző modellrendszerek vizsgálata, melyek az in vivo rendszereknél lényegesen egyszerűbbek, stabilabbak, ugyanakkor rendelkeznek az eredeti rendszer lényeges tulajdonságaival.

Ezen munka a JATE Biofizikai Intézetében folyó, a festékdetergens modellrendszereken végzett kutatásokhoz kapcsolódik. A disszertáció célja a nátrium-laurylszulfát-tionin rendszerek vizsgálata; főként a festék micellákba való beépülésének, a micellákban kialakuló lokális koncentrációnak, a festék molekulák közötti energiaátadás mechanizmusának és hatékonyságának tanulmányozása volt.

A disszertációban az irodalom alapján összefoglaljuk az energiavándorlási mechanizmusokat és az induktív rezo-

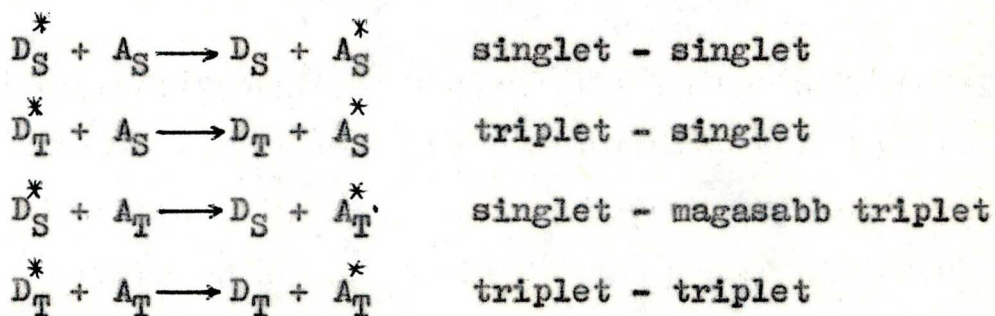
nancias energiaátadás Förster-féle elméletét, a koncentrációs kioltás és koncentrációs depolarizáció fontosabb elméleteit. Ezután ismertetjük a primer fotoreakció kutatásában gyakran használt modellrendszereket, leírjuk a NaLS - T rendszer ismert tulajdonságait, az alkalmazott kísérleti berendezéseket és módszereket, végül az általunk végzett vizsgálatok eredményeinek bemutatása és a diskusszió következik.

2. A BIOLÓGIAI RENDSZEREK BEN VÉGBEMENŐ ENERGIAÁTADÁSI FOLYAMATOKRÓL

A biológiában a fotoszintézisen kívül több olyan folyamat is ismeretes, amelyeknél fel kell tételezni a fényenergia gyors, hatékony átadását, sokszor a molekuláris méreteknél jóval nagyobb távolságra. Az ilyen típusú jelenségek értelmezésére számos mechanizmust tettek fel. Kezdve az energiában gazdag molekulák, elektronok egyszerű transzportjától az energia sugárzásos uton (reabszorpcióval) történő átadásáig. Ezekkel azonban nem lehetett a jelenségek minden tulajdonságát kielégítően magyarázni. Az utóbbi évtizedekben általánosan elfogadott a sugárzás nélküli rezonanciás energiaátadási mechanizmus. Ennek lényege az, hogy a gerjesztett donor és a gerjesztetlen akceptor molekula között kialakuló kölcsönhatás következtében a gerjesztési energia sugárzás nélkül átjuthat a donorról az akceptorra.

2.1. A rezonanciás energiaátadás lehetséges típusai

Az energiaátadás típusainak osztályozása szerint történhet, hogy a donor (D) és az akceptor (A) molekula milyen energia szintjei között milyen fajta kölcsönhatás jön létre, illetve milyen a kölcsönhatás erőssége /5/. A (D) és az (A) alap ill. gerjesztett állapotainak multiplicitása szerint 4 eset lehetséges:



a -gal a gerjesztett állapotot jelöltük .

A kölcsönhatás típusa főként Coulomb és kicserélődési lehet. A spin és szimmetria megengedett átmeneteknél a Coulomb kölcsönhatás dipol - dipol tagja lényeges, mely nagy távolságokban R^{-3} -mal arányos. Szimmetria tiltott átmeneteknél a magasabb multipol és a vibrációk által indukált dipol kifejezések fontosak, míg spin tiltott esetben és nagyon kis molekula távolságoknál a kicserélődési kölcsönhatás dominál. Ezenkívül felléphet még az untöltésátviteli kölcsönhatás is.

A kölcsönhatás erőssége szerint megkülönböztetünk erős (a), gyenge (b) és nagyon gyenge (c) típusú csatolásokat.

a/ erős csatolás:

a molekulák közötti kölcsönhatás nagyobb mint a molekulán belül, az elektron és a mag mozgása között. Ilyenkor a vibrációs átmenetek mindkét molekulában rezonanciában vannak egymással. Az energiaátadás gyorsabb mint a vibrációs szintek relaxációs ideje. Az energiaátadás gyakorisága / 6/:

$$n \sim \frac{4 |u|}{h} \quad (2.1)$$

ahol u a kölcsönhatási energia, h a Planck állandó.

Az n nagyságrendje $10^{14} - 10^{15} \text{ s}^{-1}$, a távolságtörvény R^{-3} . Az ilyen típusra jellemző, hogy a komponensek és a csatolt rendszer abszorpciós spektruma lényegesen különbözik; pl. a festék aggregátumoknál /7/. Sok komponensű rendszerekben - molekula kristályok - az átadás delokalizált exciton állapotokkal írható le.

b/ gyenge csatolás:

az intramolekuláris kölcsönhatás energiája az egy elektron energiaszintjeihez tartozó teljes vibrációs sávszélesség és az egyedi vibrációs sávszélesség közé esik. Az energiaátadás gyakorisága 10^{12} s^{-1} nagyságrendű

$$n \sim \frac{4|\mu|^2 S^2}{h} \quad (2.2)$$

itt $S < 1$ az intramolekuláris átmenet Franck-Condon integrálja. Ebben az esetben a távolságtörvény pontosan nem definiált R^{-3} és R^{-6} között változhat. Az abszorpciós spektrumokban bekövetkező változás nem olyan jelentős, mint az erős csatolás esetén. Sok tagból álló rendszereknél itt is exciton típusú vándorlás lép fel, de az egyes lépések között nincs korreláció.

c/ nagyon gyenge csatolás:

a kölcsönhatási energia kisebb mint az egyedi vibrációs sávok 4ε szélessége, ebben az esetben még az egyedi sávok sincsenek teljes rezonanciában. Az energiaátadás gyakorisága:

$$n \sim \frac{4\pi^2 U^2 S^4}{h \Delta \epsilon} \quad (2.3)$$

értéke $10^8 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$ között változik. Az R^{-6} -nos távolságtörvény érvényes. Az abszorpciós spektrumokban nem jön létre észrevehető változás a komponensek spektrumaihoz képest. Sok komponensű rendszerekben az energia korreláció nélküli egyedi lépések sorozatában terjed.

2.2. Az induktív rezonanciás energiaátadás Förster-féle elmélete

A fotoszintézisben feltehetően jelentős szerepet játszik az un. induktív rezonanciás energiaátadás, amely a szinglet típusú állapotok között, nagyon gyenge dipol-dipol kölcsönhatás eredményeként jön létre. Mivel munkánk során főként az ilyen típusú energiaátadással kapcsolatos jelenségeket vizsgáltuk, az alábbiakban részletesen bemutatjuk, hogyan lehet meghatározni az induktív rezonanciás energiaátadás gyakoriságát. Kvantummechanikai elméletét FÖRSTER /8,9/ és GALANIN /10/ dolgozta ki, amit DEXTER /11/ a tiltott átmeneteket is figyelembe véve általánosított. Tekintsünk két, egymástól $R > 10 \text{ \AA}$ távolságban levő, donor (D) és akceptor (A) molekulát. A $t = 0$ pillanatban legyen a (D) gerjesztett és az (A) alap állapotban. Feltesszük, hogy az R távolság a gerjesztett állapot ideje alatt nem változik, azaz a Brown mozgás (kölcsönös diffúzió) hatásától eltekintünk. A gerjesztett

donor perturbálja az akceptort, amely ennek hatására gerjesztett állapotba kerül, miközben a (D) visszatér alapállapotába. A két molekulából álló rendszer kiindulási állapotát (D^*, A) írja le a ψ_k hullámfüggvény, míg a (D, A^*) végállapotot a ψ_i . Annak a valószínűségét, hogy a $t=0$ időben a ψ_k állapotban lévő rendszert t idő múlva a ψ_i állapotban találjuk az időfüggő perturbáció számítás [12] segítségével adhatjuk meg, elsőrendű közelítésben:

$$W_{ki}(t) = \frac{1}{\hbar} \left| \int_0^t \langle U_{ki}(\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau \right|^2$$

ha $k \neq i$ (2.4)

$$\langle U_{ki} \rangle = \int \psi_k^* U \psi_i d\tau, \quad \omega_{ki} = \frac{E_k - E_i}{\hbar}$$

U a kölcsönhatási energia.

Mivel feltehető, hogy a gerjesztett állapot ideje alatt a molekula sztatikus teret hoz létre, így U_{ki} nem függ az időtől, ezért az integrálás jele elé kiemelhető, és az integrálás elvégezhető.

$$W_{ki}(t) = \frac{1}{\hbar} \left| \langle U_{ki} \rangle \right|^2 \frac{e^{i\omega_{ki}t} - 1}{\omega_{ki}} \quad (2.5)$$

A bonyolult szerves molekulák alap és gerjesztett állapota az elektron állapotra szuperponálódott vibrációs és rotációs szintek kvázifolytonos sokaságát jelenti. Ezért a W valószínűség kiszámításához, az összes lehetséges átmeneteket figyelembe kell venni. Írja le a $\rho_D(E)$ és a $\rho_A(E)$ függvény annak valószínűségét, hogy a donor ill.

akceptor molekula valamilyen konkrét energia állapotban van, ekkor

$$W_{ki}(t) = \frac{1}{\hbar} \int_{E_A'}^{E_A''} \int_{E_D'}^{E_D''} |\langle U_{ki} \rangle|^2 \frac{e^{i\omega_{ki}t} - 1}{\omega_{ki}} g_A(E) g_D(E_k) dE_k dE_i \quad (2.6)$$

írható. Az $e^{i\omega_{ki}t} - 1$ tag átalakításával a

$$W_{ki}(t) = \frac{2}{\hbar^2} \int_{E_A'}^{E_A''} \int_{E_D'}^{E_D''} |\langle U_{ki} \rangle|^2 \frac{1 - \cos \omega_{ki}t}{\omega_{ki}^2} g_A(E_i) g_D(E_k) dE_k dE_i \quad (2.7)$$

adódik. Mivel az $\frac{1 - \cos \omega_{ki}t}{\omega_{ki}^2}$ kifejezés csak $E_k \approx E_i$ esetén vesz fel 0-tól lényegesen különböző értéket, az energia megmaradás elvének megfelelően csak a kb. azonos energiájú állapotok között valószínű az átmenet. Feltehető tehát, hogy ebben a tartományban U_{ki} és a $g(E)$ függvények értéke nem változik erősen, így nem követünk el nagy hibát, ha az $E_i = E_k = E$ helyen vesszük őket.

$$W_{ki}(t) = \frac{2}{\hbar^2} \int_{E_i'}^{E_i''} |\langle U_{ki} \rangle|^2 g_A(E) g_D(E) dE \int_{E_i'}^{E_i''} \frac{1 - \cos \omega_{ki}t}{\omega_{ki}^2} dE_i \quad (2.8)$$

A kettős integrál helyett azért írható a két egyszeres integrál szorzata, mert a második tagban szereplő tört értéke E -től nem függ, csak az $E_k - E_i$ különbségtől.

A $2x = \omega_{ki}t = \frac{E_k - E_i}{\hbar} t$ új változót bevezetve a második integrálban:

$$W_{ki}(t) = \frac{t}{\hbar^2} \int_{E_i'}^{E_i''} |\langle U_{ki} \rangle|^2 g_A(E) g_D(E) dE \int_{\frac{E_i' - E_i}{\hbar}}^{\frac{E_i'' - E_i}{\hbar}} \frac{1 - \cos 2x}{x^2} dx \quad (2.9)$$

Áttérve a $t \rightarrow \infty$ határesetre a 2. integrálban a határookra $\pm \infty$ adódik, mivel

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos 2x}{x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 dx = \pi \quad (2.10)$$

az időegység alatt bekövetkező átmenetek valószínűsége, azaz az átmenetek gyakorisága:

$$n = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{W_{ki}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle U_{ki} \rangle|^2 \rho_A(E) \rho_D(E) dE \quad (2.11)$$

Dipol-dipol kölcsönhatás esetén ($R > 10 \text{ \AA}$)

$$|\langle U_{ki} \rangle|^2 = \left| \frac{e^2}{R^3} [(\langle \bar{r}_A \rangle, \langle \bar{r}_D \rangle) - \frac{3}{R^2} (\langle \bar{r}_A \rangle, \bar{R}) \cdot (\langle \bar{r}_D \rangle, \bar{R})] \right|^2 \quad (2.12)$$

ahol $\langle \bar{r}_A \rangle$, $\langle \bar{r}_D \rangle$ jelenti az akceptor és a donor molekulákra jellemző átmeneti dipolmomentumot, $\bar{R}$ pedig a donor középpontjából az akceptor középpontjába mutató helyzetvektor. Mivel az átmeneti dipolmomentumok iránya a molekulán belül rögzített, ha a molekulák rendezetlen eloszlását tesszük fel, $\langle \bar{r}_A \rangle$ és $\langle \bar{r}_D \rangle$ összes lehetséges orientációjára átlagolnunk kell, ekkor

$$|\langle U_{ki} \rangle|^2 = \frac{e^4}{R^6} \frac{2}{3} |\langle \bar{r}_A \rangle|^2 |\langle \bar{r}_D \rangle|^2 \quad (2.13)$$

ami általánosabban az

$$|\langle U_{ki} \rangle|^2 = \frac{e^4}{R^6} \kappa^2 |\langle \bar{r}_A \rangle|^2 |\langle \bar{r}_D \rangle|^2 \quad (2.14)$$

alakban írható, ahol κ^2 számértéke a konkrét orientációtól függ. A (2.11)-be behelyettesítve az átmenetek gyakorisága:

$$n = \frac{4\pi e^4}{3\hbar R^6} \int |\langle \bar{r}_A \rangle|^2 |\langle \bar{r}_D \rangle|^2 \rho_D(E) \rho_A(E) dE \quad (2.15)$$

Mivel a $\rho_D(E)$, $\rho_A(E)$ eloszlásfüggvények írják le a donor és akceptor molekulák spektrális tulajdonságait, célszerű az n gyakoriságot a kísérletileg meghatározható abszorpciós és emissziós spektrumok segítségével kifejezni.

A sugárzások félklasszikus elmélete szerint [13] a spontán emisszió valószínűségét megadó Einstein-féle (A) koefficiens

$$A(E) = \frac{64\pi^4 e^2 E^3 n^3}{3\hbar^4 c^3} |\langle \bar{r} \rangle|^2 \quad (2.16)$$

Az n törésmutatóval a közegbeli fénysebességet vettük figyelembe, tekintetbe véve, hogy az átmenet nem két diszkrét szint között megy végbe, hanem egy E energiájú foton emittálásának valószínűsége:

$$A(E) = \frac{64\pi^4 e^2 E^3 n^3}{3\hbar^4 c^3} \rho(E) |\langle \bar{r} \rangle|^2 \quad (2.17)$$

Az $A(E)$ függvény alakját az emissziós spektrum adja, az $\int A(E) dE$ pedig a csillapodási idővel fejezhető ki. Ha a megfigyelt emissziós spektrumot az $f(E)$ normált függvény írja le, akkor $\int f(E) dE = 1$, $\int A(E) dE = \frac{1}{\tau}$ és

$$A(E) = \frac{1}{\tau} f(E) \quad (2.18)$$

ezt a donor molekulára alkalmazva

$$\rho_D(E) |\langle \bar{r}_D \rangle|^2 = \frac{3h^4 c^3}{64\pi^4 e^2 E^3 n^3} \frac{1}{\tau} f_D(E) \quad (2.19)$$

Az időegység alatt bekövetkező abszorpciós átmenetek valószínűségét megadó Einstein-féle (B) koefficiens

$$B(E) = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} |\langle \bar{r} \rangle|^2 \rho(E) \quad (2.20)$$

mivel B(E) kifejezhető a k(E) abszorpciós együtthatóval, így

$$B(E) = \frac{c}{nE} k(E) \quad (2.21)$$

Az akceptor esetén

$$\rho_A(E) |\langle \bar{r}_A \rangle|^2 = \frac{3h^2 c}{8\pi^3 e^2 n E} k_A(E) \quad (2.22)$$

Ha a gyakoriság (2.15) kifejezésébe (2.19) és (2.22)-t beírjuk és elvégezzük az $E = h\nu$ behelyettesítést az integrálban, akkor

$$n = \frac{9 \cdot 2/3 c^4}{128\pi^5 n^4 \tau} \int \frac{f_D(\nu) k_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad (2.23)$$

Ez a kifejezés tovább alakítható, ha a $k(\nu)$ helyett az $\epsilon(\nu)$ -t vezetjük be, valamint a 2/3 helyett az általánosabb κ^2 orientációs faktort írjuk be:

$$n = \frac{9 \kappa^2 \ln 10 c^4}{128 \pi^5 n^4 \tau N' R^6} \int \frac{\phi_D(\nu) \epsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad (2.24)$$

itt $N' = 6.02 \times 10^{20}$.

Az állandókat egyetlen konstansba összefoglalva

$$n = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad R_0 = \frac{9 \kappa^2 \ln 10 c^4 \tau_0}{128 \pi^5 n^4 N'} \int \frac{\phi_D(\nu) \epsilon_A(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad (2.25)$$

ahol τ a donor természetes csillapodási ideje, ami az akceptor távollétében mérhető τ_0 csillapodási idővel és kvantumhatásfokkal fejezhető ki $\tau = \tau_0 \eta_0$.

Az előző kifejezésben szereplő R_0 az un. energiavándorlási állandó, szemléletesen azt a távolságot jelenti, amelynél a sugárzás nélküli energiaátadás gyakorisága egyenlő a természetes dezaktivációéval. A (2.25) formulát számos festékkoldat esetén igazolták [9]. Az R_0 értéke általában 30-80 Å között változik, és főként a donor emissziós és akceptor abszorpciós szinképeinek átfedése határozza meg. A kvantummechanikai levezetéssel azonos eredményre vezetett KETSKEMÉTY [14] szemléletes, félklasszikus tárgyalásmódja is, amelyben korrigált egy, az eredeti Förster-féle levezetésben elkövetett π faktoros hibát is.

3. AZ INDUKTIV REZONANCIÁS ENERGIAÁTADÁSSAL KAPCSOLATOS

JELENSÉGEK

Mivel az energiaátadás molekuláris méretekben lejátszódó folyamat, közvetlen tanulmányozására nincs lehetőség. Kísérleti vizsgálatára az nyújt mégis módot, hogy ezen folyamatok miatt a lumineszcenciás tulajdonságokban jól mérhető változások lépnek fel. Ilyenek: a szenzibilizált fluoreszcencia, a koncentrációs- és az idegen kioltás, a koncentrációs depolarizáció, a gerjesztett állapot élettartamának növekedése. Ezek közül részletesen a lumineszcencia kioltással és a koncentrációs depolarizációval foglalkozunk.

3.1. A lumineszcencia kioltása

Minthogy a donor molekula gerjesztési energiájának egy részét átadja az akceptornak, a közöttük lévő távolságtól függő mértékben, így a donor lumineszcencia hatásfoka az akceptor koncentrációjának növelésével csökken; ezt a jelenséget nevezzük idegen kioltásnak. A hatásfok csökkenés a csak egy fajta lumineszkáló molekulát tartalmazó oldatban is bekövetkezik az energiaátadásnál fellépő veszteségek, ill. az oldatban esetleg jelen lévő nem lumineszkáló aggregátumokhoz történő energiaátadás miatt, ez az un. koncentrációs kioltás.

FÖRSTER /15/ szerint a különböző fajta donor és akceptor molekulákat tartalmazó oldat esetén, a rezonanciás átadási mechanizmust figyelembe véve a donor relatív hatásfoka:

$$\eta_{\text{rel}} = 1 - \sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} [1 - \text{erf}(\gamma)] \quad (3.1)$$

ahol

$$\gamma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{c}{c_0} \quad \text{erf}(\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\gamma} e^{-t^2} dt \quad (3.2)$$

míg az akceptor esetén:

$$\eta_{\text{rel}} = \sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} [1 - \text{erf}(\gamma)] \quad (3.3)$$

A kísérleti adatok leírhatók még az

$$\eta_{\text{rel}} = e^{-\alpha \frac{c}{c_0}} \quad \eta_{\text{rel}} = \frac{1}{1 + \beta \frac{c}{c_0}} \quad (3.4)$$

tipusu összefüggésekkel is /16/ , amelyekben az α és β empirikus konstansok. A koncentrációs kioltás tanulmányozása során GALANIN /10/ a (3.1) -gyel megegyező összefüggést kapott.

A továbbiakban a BOJARSKI és DOMSTA /17/ által kidolgozott, a koncentrációs jelenségeket egységesen tárgyaló elméletet ismertetjük. A szerzők nagy viszkozitású ún. "szilárd" oldatok esetén vizsgálták a relatív hatásfok és a polarizációs fok változását a festékkoncentráció függvényében.

A vizsgált rendszer két fajta, lumineszkáló molekulát, (D) és (A), tartalmaz rendezetlen eloszlásban. A donor emissziós és az akceptor abszorpciós szinképe részben átfedi egymást. Az energiaátadás gyakoriságát a Förster-féle (2.25) kifejezés adja. A levezetések során a következő folyamatokat vesszük figyelembe:

- 1, a D és A lumineszcenciája,
- 2, " " belső kioltása,
- 3, $D^* \longrightarrow A$ rezonanciás energiaátadás,
- 4, $D^* \longrightarrow D$ " " .

Az utóbbi két esetben a donor molekulák között tetszőleges számú, egymásután következő energiaátadási lépés lehetséges, azaz a $D^* + D + \dots + D + A \longrightarrow D + D^* + \dots + D + A \longrightarrow \dots \longrightarrow D + D + \dots + D + A^*$ típusú folyamatokat is tekintetbe vették.

A számítások eredményeként a következő összefüggések adódtak:

a/ kioltás idegen abszorbeáló anyag miatt:

$$\eta_{rel} = \frac{1 - f(\gamma)}{1 - \frac{\gamma_D}{\gamma_D + \gamma_A}} \quad (3.5)$$

ahol

$$\gamma_D = \frac{\sqrt{\pi} n_0}{2} \frac{C_D}{C_{0,D}} \quad \gamma_A = \frac{\sqrt{\pi} n_0}{2} \frac{C_A}{C_{0,A}} \quad \gamma = \gamma_D + \gamma_A \quad (3.6)$$

ezekben n_0 az abszolút kvantumhatásfok, C_D , C_A a donor

és akceptor M -ban mért koncentrációja, C_0 a kritikus koncentráció és

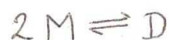
$$C_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N' R_0^3} \quad \phi(\gamma) = \sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} [1 - \text{erf}(\gamma)] \quad (3.7)$$

$$N' = 6,02 \cdot 10^{20}$$

Látható, hogy $\gamma_D \ll \gamma_A$ esetén visszkapjuk a Förstertől származó (3.1) kifejezést.

b/ koncentrációs kioltás monomereket és dimereket tartalmazó oldatokban:

Formailag az előző kifejezések érvényesek, erre az esetre is, de az akceptor molekulák szerepét itt a dimerek veszik át. Ha az oldatban monomer-dimer egyensúly áll fenn, azaz ha



akkor a dimer koncentráció kifejezhető a monomer koncentráció segítségével:

$$C_D = K C_m^2 \quad (3.8)$$

ahol K a folyamat egyensúlyi állandója az un. dimerizációs konstans.

c/ koncentrációs kioltás csak monomereket tartalmazó oldatban:

A relatív hatásfokra felírható kifejezés itt:

$$\eta_{rel} = \frac{1 - \phi(\gamma_m)}{1 - \alpha_0 \phi(\gamma_m)}$$



ahol α_0 csak a festék molekulára jellemző állandó; annak valószínűsége, hogy az energiaátadás során nem történik energiaveszteség.

A fenti összefüggéseket széles koncentráció tartományban kísérletileg is igazolták [18, 19].

A lumineszcencia kioltásnak egy másféle leírását adta JABLONSKI [20], aki figyelembe vette a kioltó anyag koncentrációjának ingadozását is, viszont a lumineszkáló centrumnak egy nagyon egyszerűsített modelljét használta. A gerjesztett molekulát körülvevő ún. aktiv-szférában az energiaátadás valószínűségét a távolságtól és kölcsönhatástól függetlenül állandónak tekinti.

3.2. A koncentrációs depolarizáció

A fluoreszcencia polarizációs foka a

$$p = \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2} \quad (3.10)$$

kifejezéssel adható meg, ahol J_1 a lineárisan poláros gerjesztő fénnel párhuzamos irányban észlelt fluoreszcencia fénynek a gerjesztő fény elektromos vektorával párhuzamos, J_2 pedig az arra merőleges komponense intenzitását jelenti.

A koncentrációs depolarizáció jelenségét, vagyis a polarizációs foknak a koncentráció növekedésével való csökkenését először GAVIOLA és PRINGSHEIM [21] figyelte meg

1924-ben. J. PERRIN /22/ a jelenség értelmezésére a sugárzásnélküli energiaátadás elméletét alkalmazta. Ennek alapján a depolarizáció folyamata vázlatosan a következő: a szomszédos molekulák között - megfelelő távolság esetén - energiaátadás jön létre, amelynek következtében a kisugárzást a molekuláknak (oszillátoroknak) egy, a közvetlenül gerjesztettnél rendezetlenebb halmaza hozza létre, ami kisebb polarizációs fokú fényt eredményez. Minél nagyobb a lumineszkáló molekulák koncentrációja - kisebb a közöttük lévő távolság - annál nagyobb az energiaátadás valószínűsége, s így a polarizációs fokban bekövetkező csökkenés. A koncentrációs depolarizáció leírásával sok szerző foglalkozott, az alábbiakban csak a jelentősebb eredményeket ismertetjük röviden. A már említett J. PERRIN /22/ számításaiban egy nagyon egyszerű molekula modellt használt és $R_0 \sim 1000 \text{ \AA}$ értéket kapott, ami a valóságosnál minden bizonnyal jóval nagyobb. VAVILOV /23/ egy félig fenomenológikus elmélet alapján csak az igen kis koncentrációk tartományában tudta értelmezni a kísérleti eredményeket. Az induktív rezonanciás energiaátadás leírására kifejlesztett elméletét FÖRSTER /8,9/ és GALANIN /10/ is alkalmazta a koncentrációs depolarizáció értelmezésére. Mindkét szerző feltételezte, hogy már az energiaátadás első lépése után teljesen polarizálatlan fluoreszcencia fény keletkezik. Galanin szerint a relatív polarizációs fok

$$\frac{p}{p_0} = p_{rel} = 1 - \frac{1,55}{\pi} \frac{\bar{\lambda}}{2n} \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau_e}} \varepsilon(\lambda) N_c \quad (3.11)$$

ahol p_0 a végtelen hig oldat polarizációs foka, n a törésmutató, $\bar{\lambda}$ az abszorpció és emisszió szinképek átfedési tartományán a közepes hullámhossz, $\overline{\varepsilon(\lambda)}$ az extinkciós koefficiens, τ_e a természetes csillapodási idő, N az Avogadro szám, c pedig a festék koncentráció.

Förster számításai alapján:

$$p_{rel} = \frac{6 \eta_a / \eta}{5 + \eta_a / \eta} \quad (3.12)$$

itt η_a a primer gerjesztett molekulák által kibocsátott fluoreszcencia fény hatásfoka, η pedig az összes molekulára vonatkozó fluoreszcencia hatásfok. Kis koncentrációknál

$$\frac{\eta_a}{\eta} = 1 - \frac{\tilde{\gamma}}{\sqrt{2}} \left[\sin \tilde{\gamma} \sqrt{2} \cdot Ci \tilde{\gamma} \sqrt{2} + \cos \tilde{\gamma} \sqrt{2} \left(\frac{\pi}{2} - Si \tilde{\gamma} \sqrt{2} \right) \right] \quad (3.13)$$

itt $\tilde{\gamma} = \frac{c}{c_0}$, Si , Ci integrálszínusz és integrálkoszínusz függvények. (c_0 a kritikus koncentráció (3.7).)

Nagy koncentrációnál

$$\frac{\eta_a}{\eta} = 1 - \left(1 + \frac{1,55}{\tilde{\gamma}} \right) e^{-\frac{1,55}{\tilde{\gamma}}} \quad (3.14)$$

Az előző kifejezések hibája, hogy éppen a kritikus koncentráció környékén nem írják le megfelelően a kísérleti eredményeket, ami ORE /24/ szerint annak következménye, hogy Förster nem vette figyelembe a gerjesztési energiának az eredetileg gerjesztett molekulákra való visszajutását. Ore számításai szerint

$$\frac{\eta_a}{\eta} = \int_0^{\infty} \frac{\xi^2 (\xi^2 + \gamma^2)}{(\xi^2 + \gamma^2)^2 - \gamma^4 \exp(-11\xi/16)} e^{-\xi} d\xi \quad (3.15)$$

valamint

$$p_{rel} = \frac{3 \eta_a / \eta}{3 - [1 - \eta_a / \eta] p_0} \quad (3.16)$$

ami $p_0 = 0.5$ esetén egyezik meg (3.12)-vel. Ore a (3.15) alapján a fluoreszcencia glicerines oldatára vonatkozó kísérleti adatokkal /25/ a kritikus koncentráció körül is jó egyezést talált, viszont az egészen nagy koncentrációknál jelentős lehet az eltérés a kísérleti és az elméleti értékek között.

KAWSKI /26/ a $\gamma = \sqrt{\eta_{rel} \frac{C}{C_0}}$ esetén több festékre igazolta a Förster-Ore formulát, és csak a tripaflavinnál tapasztalt eltérést a nagy koncentrációknál.

Ugyancsak a Förster-Ore elmélet pontosítását adja Szalay /27/, a

$$\gamma^2 = \eta \frac{\ln 10 N' C_m^2}{12 \pi^3 n^4} \int_0^{\infty} \epsilon(\lambda) f(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (3.17)$$

kifejezéssel. Ezzel számolva a tripaflavinnál is jó egyezés adódott az elméleti és a kísérleti adatok között.

A fluoreszcencia kioltásnál már ismertetett Bojarski-féle elmélet alapján, amely a többlépcsős energiaátadást és a dimerek hatását is figyelembe veszi a

$$p_{rel} = \frac{3 \eta_a / \eta}{3 - [1 - \eta_a / \eta] p_0} \quad \frac{\eta_a}{\eta} = \eta_{rel} [1 - f(\gamma)] \quad (3.18)$$

összefüggéseket, kapjuk amelyek a kísérleti eredményeket az egész koncentráció tartományon jól írják le /18/. Megjegyezzük, hogy a koncentrációs depolarizáció esetén igen lényeges a soklépcsős energiaátadás számításba vétele, mert e folyamat során az energia visszajuthat az eredetileg gerjesztett oszcillátorokra ami, főleg nagy koncentrációknál a polarizációs fok növekedését eredményezheti.

3.3. A rezonanciás energiaátadási mechanizmus alkalmazhatósága fotoszintetizáló rendszerekre

Az induktív rezonanciás energiaátadás Förster-féle elméletét elsőként DUYSSENS /28/ alkalmazta a fotoszintetizáló szervezetek pigmentrendszerében lejátszódó energiavándorlási folyamatok értelmezésére. A pigment molekulának a koncentrációból számított átlagos távolsága az in vivo rendszerekben 10-20 Å /29/, ami a Förster-féle elmélet alkalmazhatóságának alsó határa. Figyelembe véve azonban, hogy a különböző pigment formák feltehetően aggregációs hatások miatt jönnek létre, így ezek valódi távolsága 20-60 Å -nek adódik /29/. Mivel pl. a klorofill-a esetén az R_0 spektrális adatokból számított értéke 60-70 Å közé esik, ezért a különböző pigment formák közötti energiaátadásnál a Förster-féle elmélet alkalmazhatóságának feltételei teljesülnek. Közvetlen kísérleti bizonyítékot jelent az in vivo rendszerekben megfigyelt fluoreszcencia depolarizáció /30, 31/ és szenzibilizált fluoreszcencia jelensége.

A fotoszintetikus egységben a klorofill-a molekulák közötti energiavándorlás leírására ROBINSON /32/ exciton vándorlási mechanizmust javasolt R^{-3} -os távolságtörvénnyel. Ennek azonban ellent mond az a tény, hogy az erős kölcsönhatásra jellemző változásokat a pigmentek abszorpciós spektrumában még nagy koncentrációju pigment oldatokban sem észlelték. Ugyanakkor az aggregátumokon belül, ahol a molekulák távolsága 6-10 Å /33/ valószínűleg ez a mechanizmus dominál.

4. A MODELLEK SZEREPE A FOTOSZINTÉZIS FIZIKAI

FOLYAMATAINAK TANULMÁNYOZÁSÁBAN

Mivel az in vivo rendszerekben az egyes pigment formák koncentrációja és spektrális tulajdonságai pontosan nem ismertek, valamint ezek a rendszerek külső behatásokra nagyon érzékenyek, így az energiaátadás mechanizmusának közvetlen vizsgálata nagy nehézségekbe ütközik. Ezért szükséges a megfelelő modellrendszerek alkalmazása a vizsgálatok során.

4.1. A modellezés fogalma és a modellek általános tulajdonságai

A modellezés a tudományos megismerés olyan módszere, amelynek során az objektum tanulmányozása egy másik, vele meghatározott és a kutató által ismert megfeleltetési viszonyban levő objektum kutatása útján valósul meg [34]. Ahhoz, hogy a modellezés folyamán nyert információkból az eredeti objektumra vonatkozóan helyes megállapításokat tehessünk;

- a/ a modellnek rendelkezni kell az objektum azon tulajdonságaival, amelyeknek megismerése a kutatás célja,
- b/ ugyanakkor el kell térnie az objektumtól azokban a tulajdonságokban, melyek megnehezítik vagy lehetetlenné teszik a közvetlen tanulmányozást,

- c/ a modellnek az objektumnál egyszerűbb struktúrával kell rendelkezni,
- b/ ismertebbnek kell lennie az objektumnál,
- c/ a modell és az objektum között fennálló kapcsolatot pontosan ismerni kell.

A fotoszintézis fizikai folyamatai modellezésének a célja: a spektrális tulajdonságok és az energiavándorlás mechanizmusának tanulmányozása ismert összetételű, a fotoszintetikushoz lehetőleg hasonló struktúrájú pigment, vagy festék rendszereken.

4.2. A gyakrabban alkalmazott modellrendszerek

a/ A legegyszerűbb modellek a növényekből extrahált pigmentek ismert koncentrációjú oldatai, melyekben főként a spektrális tulajdonságok, ill. az energiavándorlás tanulmányozható /35, 36/. Az ilyen oldatokban a molekulák teljesen rendezetlenül helyezkednek el, az in vivo rendszerekhez képest egymástól nagy távolságban, így strukturális hasonlóságról ebben az esetben nem beszélhetünk. Hátrányuk továbbá, hogy a kísérleti körülményekkel szemben továbbra is érzékenyek.

b/ Monomolekuláris vagy vastagabb pigment rétegek, melyeket két különböző oldószer határfelületén, vagy aktív felületekre (fehérje /37/, szerves polimerek /38/) adszorbeáltatva hoznak létre. Az ilyen modellek előnye, hogy a molekulák viszonylag rendezetten helyezkednek el, és igen nagy koncentrációkat lehet elérni. Hátrányuk, hogy technikailag nehezen állíthatók elő.

c/ Micella rendszerek, a detergens oldatokban bizonyos koncentráció tartományban kolloid méretű aggregátumok az ún. micellák jönnek létre. A megfelelően kiválasztott detergens oldatba bevitt pigmentek /39, 40/, illetve a pigmentekhez hasonló spektrális tulajdonságu festékek az oldatban levő micellákba beépülnek, vagy felületükre adszorbeálódnak és - többé-kevésbé - rendezett struktúrát hoznak létre. Az ilyen modelleken a spektrális tulajdonságok valamint az energiaátadás jól tanulmányozható /41-43/. Mivel vizsgálatainkat a festék-detergens modell rendszereken végeztük, az alábbiakban részletesen ismertetjük ezek lényeges tulajdonságait.

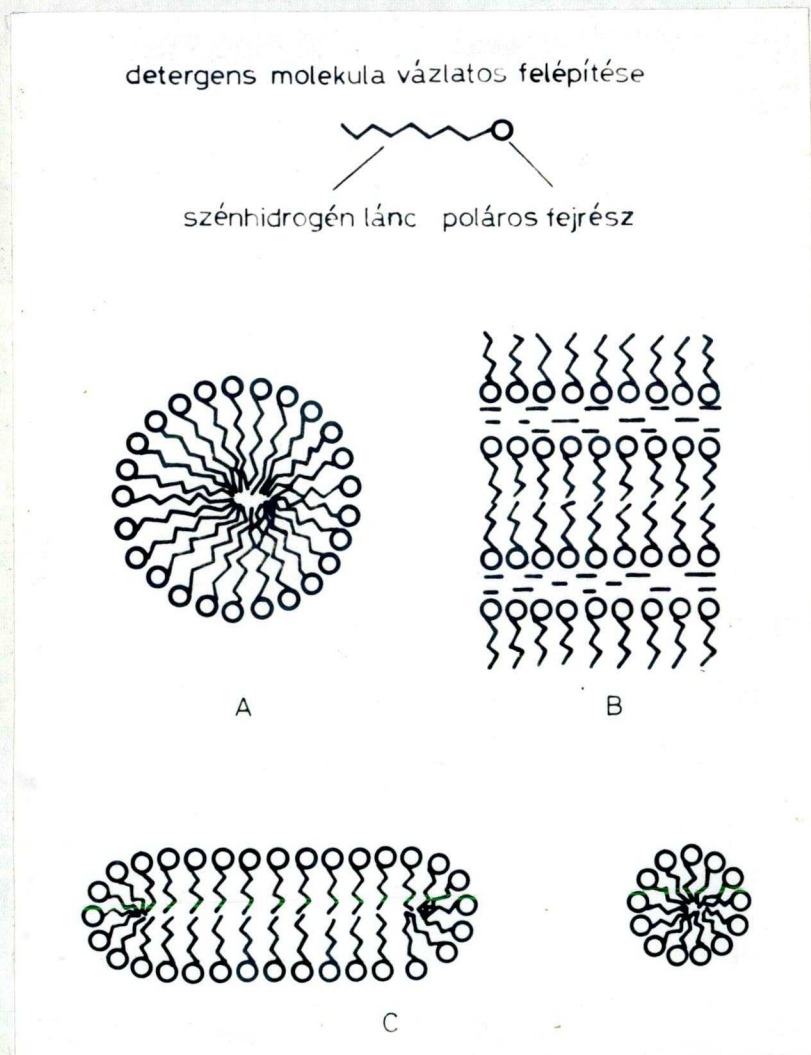
4.3. A festék-detergens rendszerek általános tulajdonságai

A detergensnek amfóter jellegű vegyületek, melyeknek jellemző tulajdonsága, hogy a molekulák tartalmazznak egy poláros (hidrofil) és egy apoláros (lipofil) csoportot. Az amfoter vegyületek fontos sajátossága, hogy kis koncentrációju vizes oldataikban micellák keletkeznek, ami lényegében speciális folyadékkristályos állapot /44/. A vizes oldatokban a poláros csoportok a víz molekulákkal, az apoláros csoportok egymással kapcsolódnak, s így az egyedi molekulákkal dinamikus egyensúlyban álló orientált asszociátumok, a micellák jönnek létre. A micella képződés főként azokra a vegyületekre jellemző, melyeknél a hidrofil és a lipofil jelleg kb. egyforma erős. A micellák kialakulása a detergensre jellemző koncentráció körül

-kritikus micella koncentráció-kezdődik. Ennek az angol nyelvű irodalomból átvett rövidítése a c.m.c. Értékét főként a detergens anyagi minősége és a hőmérséklet határozza meg, de befolyásolják az oldathoz adott idegen anyagok, főként elektrolitok is. Ennek oka az, hogy megváltozik az oldat dielektromos állandója, s így az aggregációra való hajlam is. Micellák a c.m.c. alatt, az ún. premicelláris tartományban is jelen lehetnek, de nagyon kis mennyiségben. A c.m.c. körül kezdődik meg a micellák tömeges kialakulása, míg felette a detergens állandó hányada alakul micellává. Itt elég széles detergens koncentráció tartományban a micellák mérete változatlan és csak a számuk növekszik a koncentrációval.

A c.m.c. meghatározására az ad lehetőséget, hogy az oldat legtöbb fizikai, kémiai tulajdonságában változás következik be a micellák kialakulásával. Mivel a micellák nem egy jól meghatározott koncentrációnál jelennek meg, a következő módon járhatunk el; Az oldat valamely paraméterét ábrázoljuk a detergens koncentráció függvényében és a micellákat tartalmazó ill. nem tartalmazó oldatok esetén mért értékeket extrapoláljuk a kritikus tartományra, s ezen extrapolált görbék metszéspontját tekintjük a c.m.c.-nek. A c.m.c. meghatározására leggyakrabban használt módszerek /45/ a vezetőképesség, a viszkozitás, a fényszórás, a felületi feszültség, röntgen diffrakció mérésén alapulnak.

A micellák alakjára vonatkozóan számos elképzelés ismeretes: HARTLEY /46, 47/ a micellákat töltéssel rendelkező gömböknek tekintette, melyek mérete adott hosszúságú paraffin lánc esetén állandó. Mc BAIN szerint /48,49/ két micella típus fordul elő, a töltéssel rendelkező gömbmicella 1/a ábra és a lamelláris szerkezetű neutrális micella 1/b ábra. HESS és PHILIPPOFF /50/ henger alakú micellákat tételezett fel 1/c ábra.



1. ábra

Micella típusok: a, gömb b, lamelláris c, henger micella

A micellák kialakulásának feltételeivel és a különböző micella típusokkal WINSOR /51/ foglalkozott részletesen. Vizsgálatai szerint az ionos detergenszeknél a micellák kialakulását az elektrosztatikus erők határozzák meg, amelyek az ionok töltéseitől és a dipol molekulák egyenlőtlen töltéeloszlásától származnak.

A modellként való felhasználás szempontjából a micellák egyik leglényegesebb tulajdonsága a szolubilizáció; a különböző pigmentek, ill. festékek beépülése a micellákba. CORRIN és HARKINS /52/ vizsgálatai szerint anionos detergensok a kationos festékeket, kationos detergensok pedig az anionos festékeket szolubilizálják. A vízben nem oldódó pigmentek, mint pl. a klorofill-a a nem ionos detergensok micelláiba épülnek be. Mivel a micellákban a detergens molekulák orientáltan helyezkednek el, feltehető, hogy a geometriai kényszer miatt a szolubilizált festék molekulák is követik ezt az orientációt.

A festék-detergens modellrendszereken olyan micellás oldatokat értünk, amelyeknél a micellákba egy vagy több fajta, a fotoszintetizáló pigmentekéhez hasonló spektrális tulajdonságú, de azoknál lényegesen stabilabb, festék épült be orientált módon. Mivel a festék túlnyomó része a micellákban található /53/, így az egész oldatra jellemző átlagos koncentrációnál 2-3 nagyságrenddel nagyobb lokális koncentráció alakul ki a micellákban, ami megközelítheti az in vivo pigment koncentrációt. Így egy-egy micella lényegében egy reakciócentrumot nem tartalmazó

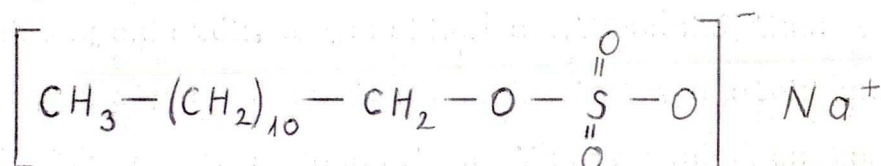
fotoszintetikus egység modelljének tekinthető, és a micellás oldat segítségével az azonos ill. különböző pigment formák közötti energiaátadás mechanizmusa tanulmányozható.

Az ilyen modellrendszereknek igen nagy előnye, hogy makroszkópikus szempontból homogén oldatoknak tekinthetők, s így a már jól bevált kísérleti módszerekkel tanulmányozhatók. Ugyanakkor a mikroszkópikus struktúra, amely az energiavándorlási folyamatok szempontjából lényeges, a fotoszintetikus egységéhez hasonló.

5. AZ ALKALMAZOTT MODELL ÖSSZETÉTELE

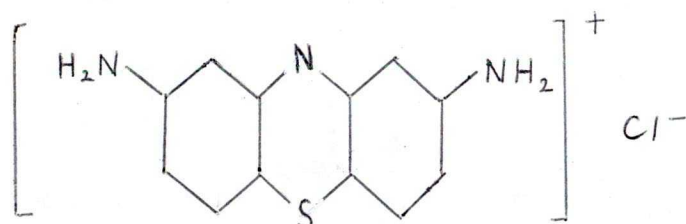
5.1. A detergens és a festék tulajdonságai

Vizsgálatainknál az anionos jellegű nátrium-lauryl-szulfátot /röviden NaLS/ használtuk detergensként, szerkezeti képlete a következő



A NaLS vizes oldatban negatív LS^- és pozitív Na^+ ionokra disszociál. A c.m.c. kb. 3.5×10^{-3} M-nél van /42/, ez az indukált micella képződés miatt festék jelenlétében kb. 3.3×10^{-3} M-re csökken. A micellasúly mérések alapján mintegy 80-100 LS^- ion alkot egy micellát. /53/

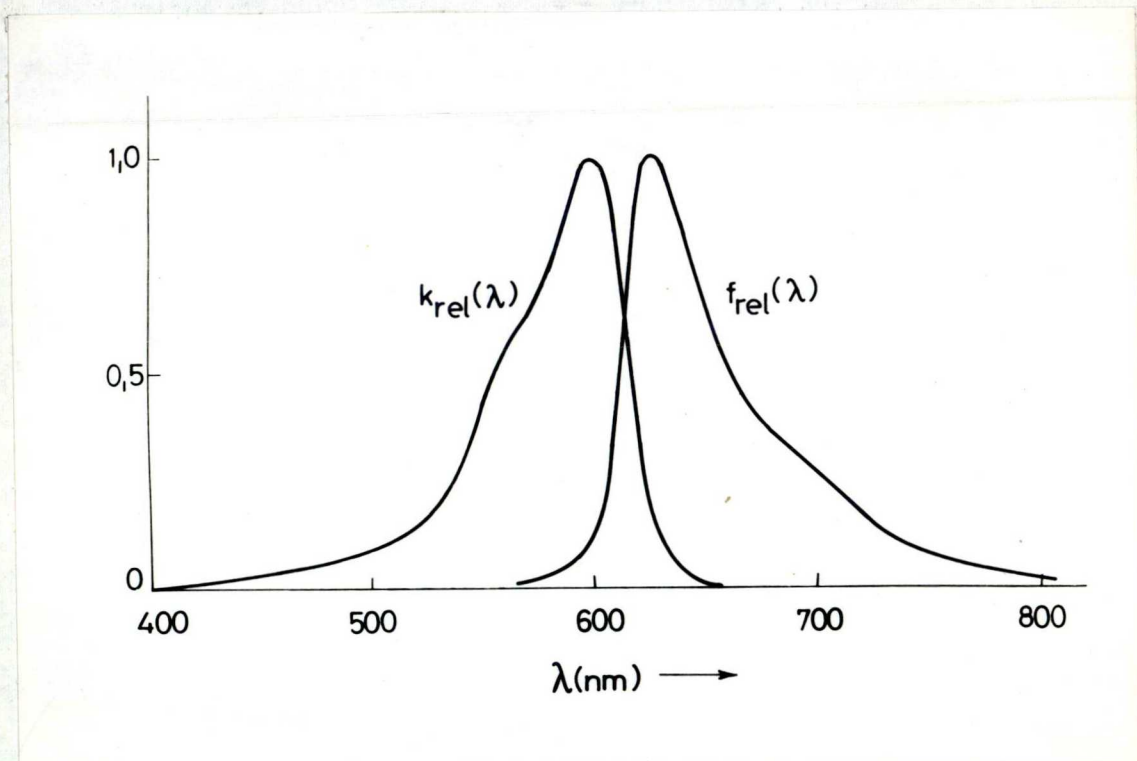
Modellrendszerünk egyféle festéket a tionint /röviden T/ tartalmazott



A molekula gerjeszthető delokalizált π elektronrendszerrel rendelkezik, ennek következménye a látható hullámhossz tartományban észlelhető fény abszorpció és emisszió. A T vizes oldatban (1-8 pH-ig) egyértékű pozitív töltésű iont képez, s így az anionos NaLS micelláiba beépülhet. A vizes oldatban monomerek, aggreg-

gátumok és a látható tartományban nem abszorbeáló festék formák is jelen lehetnek /58/. A T vizes oldatának abszorpciós maximuma 600 nm-nél, emissziós maximuma 620 nm-nél van.

Az emisszió kvantumhatásfoka kb. 0.3. Az abszorpciós és emissziós spektrumok átfedése jelentős.



2. ábra

A tionin abszorpciós és emissziós spektruma vizes oldatban

Mivel a T spektrális jellemzői közel állnak a fotoszintetikus pigmentekéhez, ez lehetőséget nyújt az azonos fajtájú molekulák közötti homogén energiaátadás tanulmányozására.

5.2. Az oldatok összeállítása

Kísérleteink során a Fluka-AG által készített technikai tisztaságu NaLS-ot használtuk további tisztítás nélkül. A tionint alkoholos oldatból való többszöri átkristályosítással az abszorpciós spektrum állandóságáig tisztítottuk. Oldószerként vezetőképességi vizet használtunk. Az oldatok készítésénél mindig betartottuk a következő sorrendet; A festék majd a NaLS törzsoldataiból a kívánt koncentrációnak megfelelő mennyiséget bemértük a lombikokba, ezután vízzel jelíg feltöltöttük. A méréseket az oldatkészítés után néhány napon belül elvégeztük.

Oldatsorozatainknál állandó detergens koncentráció mellett a festék koncentráció változott: a

0 , 2.0×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 3.0×10^{-3} , 3.5×10^{-3} , 4.0×10^{-3} ,
 5.0×10^{-3} M NaLS-ot tartalmazó oldatok mindegyikénél, az
 1.0×10^{-6} , 2.0×10^{-6} , 3.0×10^{-6} , 5.0×10^{-6} , 7.0×10^{-6} ,
 1.0×10^{-5} , 2.0×10^{-5} , 3.0×10^{-5} , 5.0×10^{-5} , 7.0×10^{-5} ,
 1.0×10^{-4} M festék koncentrációkat alkalmaztuk.

Ezek mellett szükséges volt olyan, detergenst nem tartalmazó oldatok vizsgálata is, amelyeknél az átlagos festék koncentráció hasonló nagyságu, mint a micellákban kialakuló lokális koncentráció. Ezért, oldószerként glicerín 50%-os használva, vizsgáltuk az

1.0×10^{-5} , 5.0×10^{-5} , 1.0×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 5.0×10^{-4} ,
 1.0×10^{-3} , 2.0×10^{-3} , 5.0×10^{-3} , 7.0×10^{-3} , 1.0×10^{-2} M

koncentrációju tionin oldatok spektrális tulajdonságait
is.

6. A KISÉRLETI MÓDSZEREK ÉS BERENDEZÉSEK LEÍRÁSA

6.1. Az abszorpciós spektrumok felvétele és felbontása

Az anyagok egyik jellemző optikai tulajdonsága, hogy mennyit nyelnek el a rajtuk áthaladó fényből. A Beer-Lambert törvény szerint a d vastagságu párhuzamos rétegen való áthaladás után az I_0 intenzitással belépő monokromatikus fénysugár

$$J = J_0 e^{-k(\lambda)d} \quad (6.1.)$$

intenzitással lép ki, ahol $k(\lambda)$ a hullámhossztól függő un. abszorpciós együttható. A $k(\lambda)$ helyett szokás használni a moláris dekadikus extinkciós koefficiens $\varepsilon(\lambda)$, amely csak az anyagi minőségtől függ. A két mennyiség kapcsolata:

$$k(\lambda) = 2,3026 \varepsilon(\lambda) c_m \quad (6.2)$$

Abszorpciós spektrumnak a λ hullámhossz függvényében megadott $k(\lambda)$, ill. $\varepsilon(\lambda)$ értékeket nevezzük.

Munkánk során szükséges volt a több komponensből álló abszorpciós spektrumok felbontása, ehhez az Aljencev-től származó és FOK /54/ által általánosított módszert használtuk. Ez a mért spektrumot az egyes összetevők lineáris kombinációjaként tekinti, és a komponensek alakjáról sem-

mit nem tesz fel. Két komponens esetén a felbontás menete a következő: (3. ábra) Irja le az egyik sávot a $k_1(\lambda)$ a másikat a $k_2(\lambda)$ függvény, melyek részben átfedik egymást.

Adott kísérleti körülmények mellett a mérhető összecspektrum

$$f_1(\lambda) = k_1(\lambda) + k_2(\lambda) \quad (6.3)$$

Ha megváltoztatjuk a kísérleti feltételeket - pl. dimereket is tartalmazó oldatnál a hőmérséklet - megváltozik a komponensek aránya, ekkor a mérhető spektrum

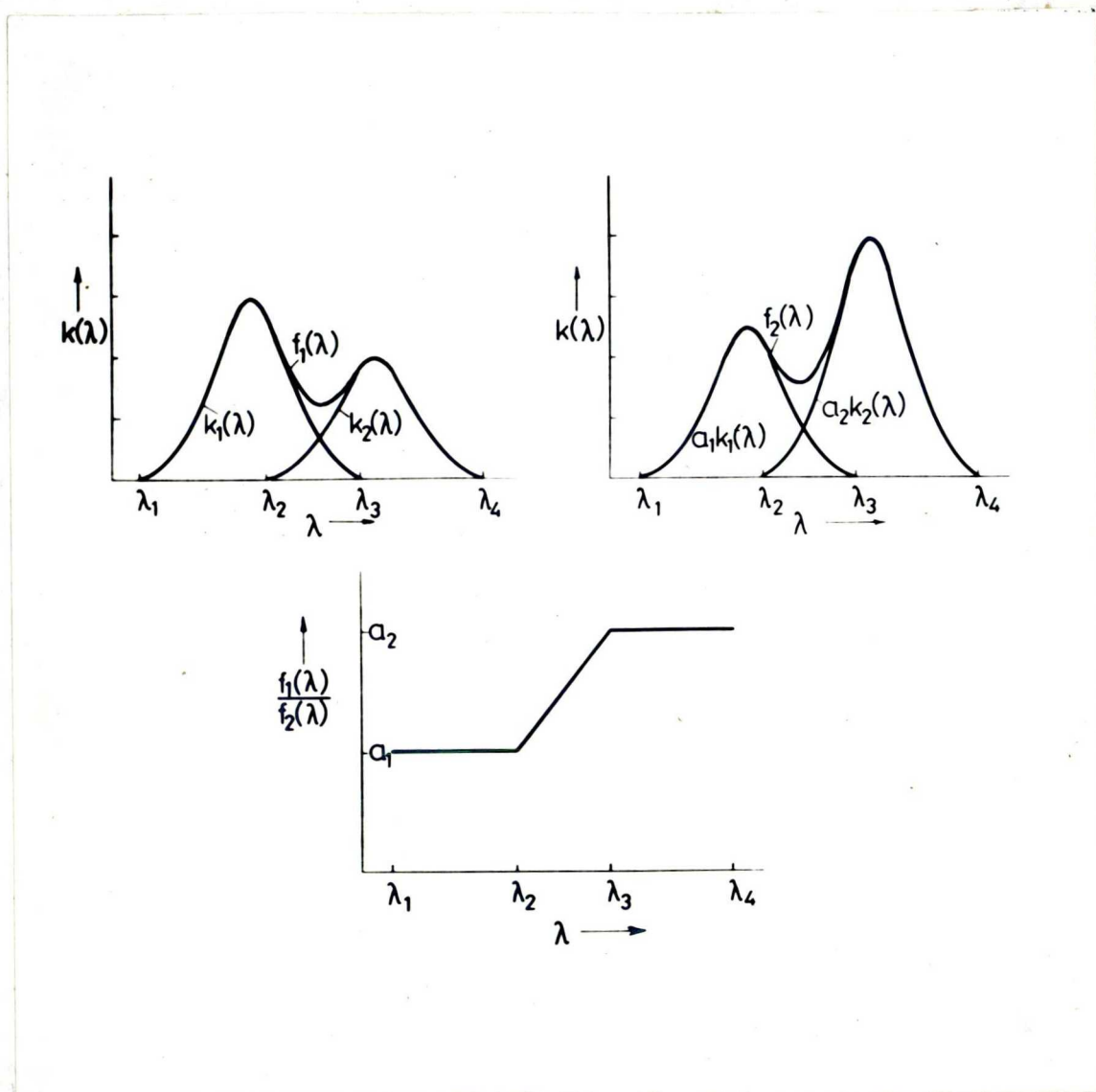
$$f_1(\lambda) = a_1 k_1(\lambda) + a_2 k_2(\lambda) \quad (6.4)$$

Az $f_1(\lambda)/f_2(\lambda)$ hányadost a hullámhossz függvényében ábrázolva, a hullámhossz tartomány két szélén, ahol sávok nem fedik át egymást, vízszintes egyeneseket kapunk, amelyeknek ordinátái a_1 és a_2 .

A (6.3) és (6.4) egyenletekből az egyes sávok abszorpciós spektruma kiszámítható:

$$\begin{aligned} k_1(\lambda) &= \frac{f_2(\lambda) - a_2 f_1(\lambda)}{a_1 - a_2} \\ k_2(\lambda) &= \frac{f_2(\lambda) - a_1 f_1(\lambda)}{a_2 - a_1} \end{aligned} \quad (6.5)$$

A módszer általában több sávból álló spektrumok esetén is alkalmazható, de igen hosszadalmas számolási munkát igényel. Az abszorpciós mérések egy Optica Milano CF4-DR típusu sikrácsos, autokollimációs elven működő, regisztrá-



3. ábra

Az abszorpciós spektrumok felbontása két komponens esetén lós spektrofotométerrel történtek. A spektrum felbontásához szükséges számolásokat egy WANG-602 típusu minikomputeren végeztük.

6.2. A lumineszcencia relatív hatásfokának meghatározása

A fluoreszcenciára képes molekulák az elnyelt fény egy részét újra kisugározzák. A gerjesztett oldat igen ki-

csi ΔV térfogatu mennyiségéből kibocsátott, és az általa elnyelt kvantumok arányát nevezzük az oldat lumineszcencia kvantumhatásfokának. A kvantumhatásfok függ az oldat fizikai, kémiai paramétereitől (pl. hőmérséklet, koncentráció). A továbbiakban relatív hatásfokon a c koncentrációju és a végtelen hígításu oldat kvantumhatásfokainak hányadosát értjük:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_c}{\eta_o} \quad (6.6)$$

Az így definiált kvantumhatásfok közvetlenül nem mérhető mennyiség, ugyanis amíg a ΔV -ből kibocsátott fény a megfigyelőhöz eljut, a közbeeső oldatrétegen egy része elnyelődik, ez a reabszorpció. Emiatt az oldatban másodlagos emisszió a szekunder fluoreszcencia is felléphet. A valódi vagy belső hatásfok a mért fényintenzitásokból korrekciós számítások segítségével határozható meg. A reabszorpció figyelembe vételére FÖRSTER /55/ adott egy formulát:

$$\eta_{rel} = K \frac{\alpha + \beta}{\alpha} \frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} J(\lambda) \quad (6.7)$$

$$\alpha = k(\lambda) l \quad \beta = k(\lambda') l$$

ahol, l a rétegvastagság, λ és λ' ill. $k(\lambda)$ és $k(\lambda')$ a gerjesztés és megfigyelés hullámhossza, valamint az itt mért abszorpciós együtthatók, $I(\lambda')$ a fotoáram, K a be rendezés geometriai viszonyaitól és a multiplier érzékenységétől függő konstans. Ez a kifejezés általánosít-

ható arra a számunkra lényeges esetre, amikor az oldatban több abszorbeáló komponens is van és ezek közül csak egy lumineszkál. Számításunk eredménye szerint a (6.7) formula a következőképpen módosul:

$$\eta_{rel} = K \frac{\alpha + \beta}{\alpha'} \frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}} J(\lambda') \quad (6.8)$$

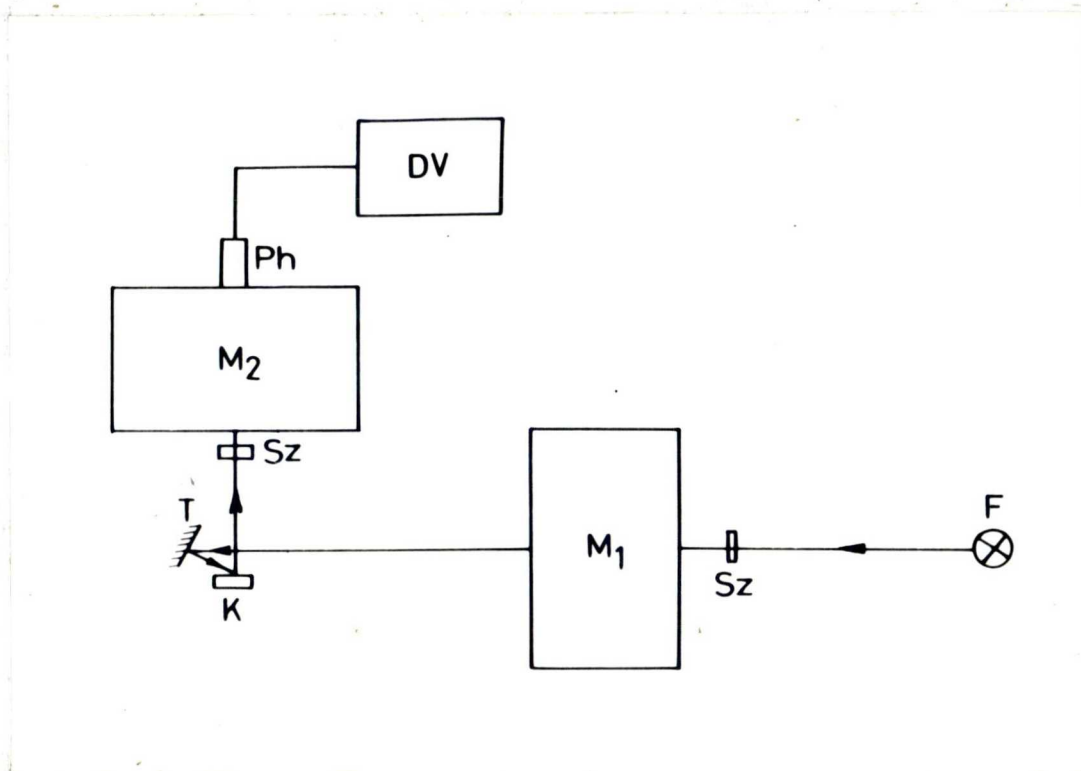
$$\alpha = [k_1(\lambda) + k_2(\lambda)] l \quad \alpha' = k_1(\lambda) l \quad \beta = [k_1(\lambda') + k_2(\lambda')] l$$

itt $k_1(\lambda)$ jelenti a fluoreszkáló komponens, $k_2(\lambda)$ a nem fluoreszkáló komponensek együttes abszorpcióját.

A relatív kvantumhatásfok kiszámításához az abszorpciós spektrumokon kívül csak az $I(\lambda')$ fotoáram ismerete szükséges, mivel a K konstanssal a hányados képzésnél lehet egyszerűsíteni. A szekunder lumineszcencia hatása elhanyagolható, ha a réteg vastagságot úgy választjuk meg, hogy $\alpha < 0,5$, $\beta < 0,5$ teljesüljön /56/.

A relatív hatásfok mérésekhez használt berendezés vázlat - amely lényegében megegyezik az /55a/-ban leírttal - a 4. ábrán látható.

Az (F) gerjesztő fényforrás egy 500 W-os Xenon lámpa, a gerjesztő és az emittált fény spektrális felbontását egy-egy Zeiss típusu monokromátor (M_1), (M_2) végzi. A (Ph) fotoelektronsokszorozó jelét a (DV) digitális voltmérővel mérjük. A mérések folyamán a (K) küvetta első lapján kilépő lumineszcencia fényt figyeltük meg. A gerjesztés 605 nm-nél, a megfigyelés 625 nm-nél történt.



4. ábra

Emisszió mérő készülék vázlata

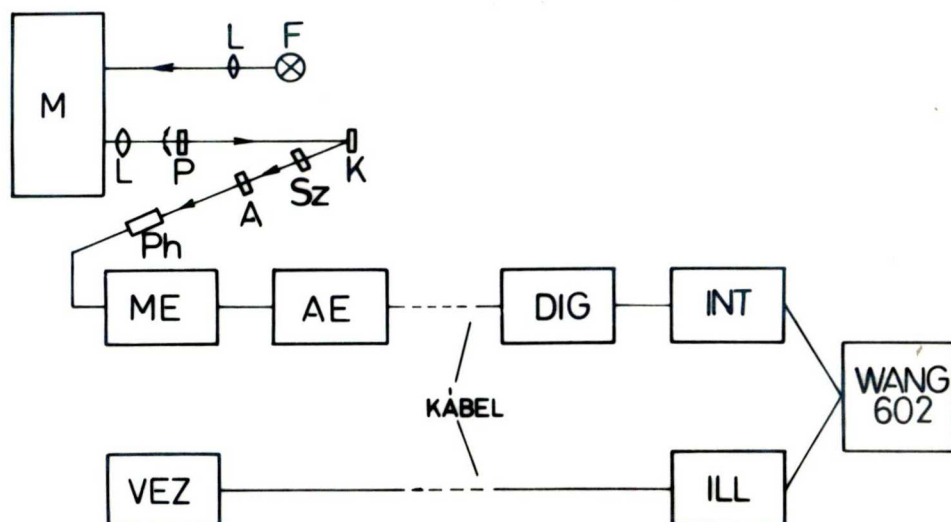
6.3. A polarizációs fok mérő berendezés ismertetése

Mint már említettük (3.10), a polarizációs fok definíció szerint

$$p = \frac{I_1 + I_2}{I_1 - I_2}$$

így meghatározása legegyszerűbben intenzitás méréssel történhet.

A festék-detergens rendszereken végzett kísérleti munka előzménye egy megfelelő érzékenységu polarizációs fok mérő berendezés összeállítása volt. A készülék blokksémája az 5. ábrán látható.



5. ábra

A polarizációs fok mérő berendezés vázlata

A Xenon lámpából (F) a gerjesztő fény a Hilger-típusú kettős rácshoz (M) monokromátorba kerül. A kilépő monokromatikus fény a (P) polarizátoron - amely a fénysugár terjedési irányára merőleges síkban pontos körbeosztás mentén elforgatható - halad át és gerjeszti a (K) küvetében levő oldatot. A küvette első lapján kilépő lumineszcencia fény egy (SZ) keresztező szűrőn, majd a (A) analizátoron keresztül az EMI 9558 QB típusú fotoelektron-sokszorozóba (Ph) kerül.

A polarizátor és az analizátor egy-egy Nicol prizma. Az analizátor rögzített helyzetű, egy Senarmont prizma segítségével úgy állítottuk be, hogy az általa átbocsátott fénysugárban az elektromos térerősség vektor a gerjesztési és megfigyelési irány által meghatározott síkra merőleges legyen. A küvettatartó Höppler-féle ultratermosztáttal temperálható.

A fotoelektronsokszorozóban keltett fotoáram először egy 10^{-12} A/skr érzékenységu mérőerősítőbe (ME) jut, típusa Clamann-Glahnert /MV4, amely 0,01 volt nagyságrendü jelet ad. Ezt kb. 1,5 voltra erősítjük egy 741 PC típusu integrált áramkört tartalmazó analóg erősítővel (AE). A jelet ezután kb. 30 m-es árnyékolt kábelén egy minikomputerhez /WANG-602/ vezetjük. Az analóg-digitál átalakítás egy Digimettel /DIG/ történik, mely a hálózati frekvenciára van szinkronizálva s így s-onként maximálisan 50 mérést végezhet. A digitalizált jelek a Microinterface-n /INT/ keresztül jutnak a WANG-602-be, ugyancsak ide csatlakozik egy digitális IC-kból felépített un. illesztő egység /ILL/, amelynek segítségével történik a mérés vezérlése. Az illesztő egység lényegében két bistabil multivibrátort /billenő áramkört/ tartalmaz. Ezekhez egy-egy nyomógomb és jelzőlámpa csatlakozik, melyek az optikai mérőhely mellett vannak elhelyezve. A nyomógommbal a billenő áramkör egyik állapotából a másikba billenthető - egyik állapotban /0/ a lámpa sötét, a másikban /1/ világít.

A számítógép egy utasítás hatására képes az állapotot kiolvasni ill. tetszés szerint megváltoztatni. A mérés irányítása a következő módon történik; A számítógépben a program egy olyan ciklussal indul, amely állandóan ellenőrzi a billenő áramkörök állapotát. Az optikai rész beállítása után az egyik gombot megnyomva a hozzá tartozó bistabil multivibrátor átbillen, ennek hatására a számítógépben elindul a mérő program, melynek során a gép előre meghatározott számú /pl. 500/ adatot beolvas a Digimetből, ezeket átlagolja, tárolja stb. A számítás befejezése után a gép /valamely lámpát kigyújtva vagy eloltva jelzi/, hogy a mérés megtörtént és készen áll a következő mérés elvégzésére. A két billenőkör lehetőséget nyújt bonyolult méréssorozatok programozott végrehajtására is.

A polarizációs fok számolásánál figyelembe kell venni, hogy a monokromátorból kilépő fény már bizonyos mértékben polarizált s így a mintára jutó gerjesztő fény intenzitása a polarizátor különböző állásainál különböző. A gerjesztő intenzitások aránya a polarizátor két egymásra merőleges állásánál meghatározható, ha a kivető helyére magnéziumoxiddal borított lapot teszünk. Jelöljük ezt a hányadost c -vel

$$c = \frac{I_1}{I_2} \quad (6.9)$$

I_1 és I_2 a MgO esetén mért intenzitások, ezt figyelembe véve /3.10/ adódik, hogy

$$p = \frac{I_1 c - I_2}{I_1 c + I_2} = \frac{c - I_2/I_1}{c + I_2/I_1} \quad (6.10)$$

Tekintetbe kell venni még a multiplier sötétáramát, a továbbiakban az $I^* = I - I_{\text{sötét}}$ jelölést használjuk. A mérések során a polarizátort az óramutató járásával egyező irányban forgatva 4 egymásra merőleges helyzetbe állítottuk. A 4 intenzitás értékből a /6.10/ képlet alapján 4 polarizációs fok értéket számoltunk az I_1, I_2 ; I_3, I_2 ; I_3, I_4 ; és az I_4, I_1 intenzitás párok felhasználásával. Az ilyen mérési módszer előnye, hogy kedvező a kapott p értékek és az intenzitás mérések számának aránya a sötétáram mérést is figyelembe véve 4/7, míg ha csak két polarizátor állást használnánk 1/4 lenne. Egy teljes sorozat a következő méréseket tartalmazza:

$$I_{\text{sötét}}, I_1, I_2, I_3, I_4, I_1, I_{\text{sötét}}$$

Az intenzitás értékekből a minicomputer minden sorozatban kiszámítja a polarizációs fokokat és a végén ezekből átlagot számol. A teljes program blokksémája a függelékben látható.

A továbbiakban azzal a nagyon lényeges kérdéssel foglalkozunk, hogyan lehet a kapott polarizációs fok értékek hibáját megbecsülni. A készülék beállításához készítettünk egy tesztelő programot, amely 500, a Digimet-

ből beolvasott értékből átlagot, szórást és relatív szórást számol /szórás, átlag/, valamint 10 darab ilyen sorozat átlagainak szórását, relatív szórását adja meg. A készülék egyes elemeit úgy állítottuk be, hogy a Digi-metből beolvasott adatok szórása minimális legyen. A mérési feltételek esetén az 500 adat nagyon éles eloszlást adott, a szórás az átlagértéknek maximálisan 2-3%-a, az átlagok szórása pedig 0,5-0,7% volt.

Az egyes intenzitás értékek szórásának ismeretében megbecsülhető a polarizációs fok szórása is. Esetünkben két független intenzitást $x=I_2, y=I_1$ mérünk $\sigma'_x = \frac{\sigma_x}{\langle x \rangle}$ és $\sigma'_y = \frac{\sigma_y}{\langle y \rangle}$ relatív szórásokkal, célunk annak meghatározása, hogyan függ a

$$p = \frac{c - x/y}{c + x/y} \quad (6.11)$$

polarizációs fok σ'_p relatív szórása a σ'_x és σ'_y -től. Mint ismeretes egy $f(x)$ függvény szórás négyzete a

$$\sigma_f^2 = \langle f^2(x) \rangle - \langle f(x) \rangle^2 \quad 6.11/a$$

kifejezéssel adható meg, ahol $\langle \rangle$ várható érték képzést jelenti. Ha egy $f(x)$ eloszlásnak éles maximuma van az $\langle x \rangle = a$ -nál akkor az a körül a függvény sorba fejthető, és a várható érték tagonként képezhető /57/. Legyen az esetünkben $\langle x \rangle = a$ és $\langle y \rangle = b$, a kétváltozós Taylor formula alapján a p /6.11/ kifejezését a és b körül sorbafejtve és a várható értéket tagonként képezve

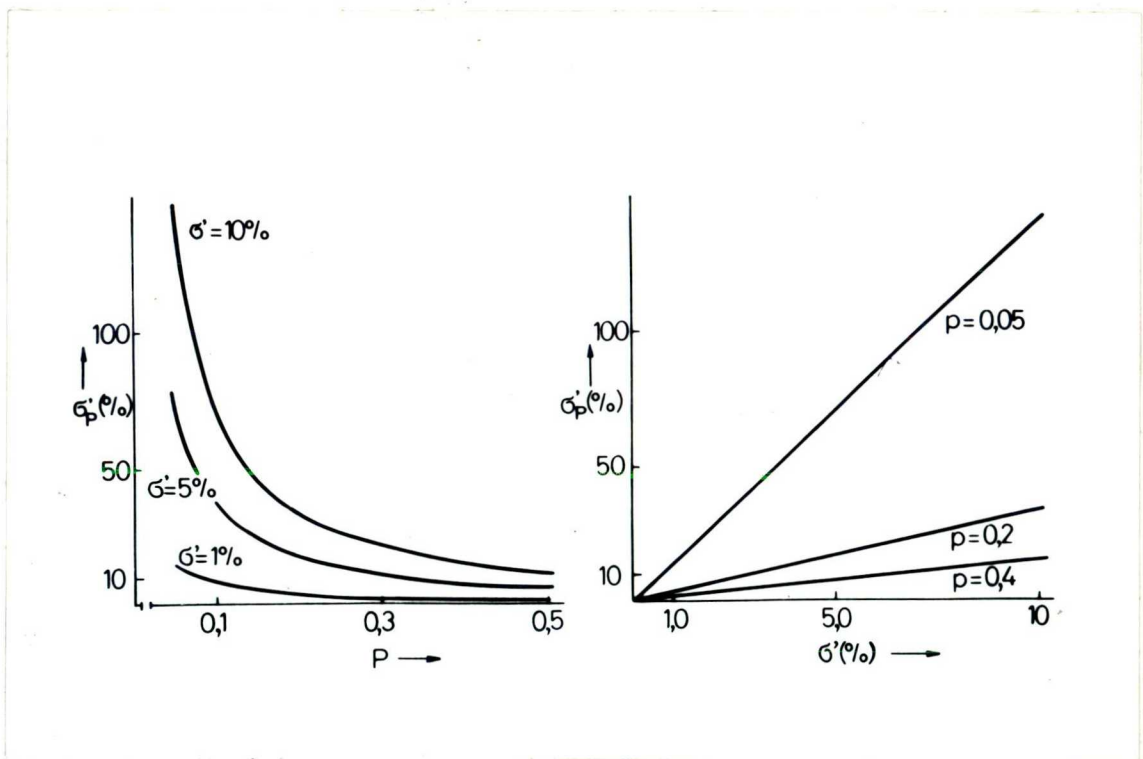
$$\begin{aligned} \langle p(x, y) \rangle = p(a, b) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}(a, b) \underbrace{(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)}_{\sigma_x^2} + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial y^2}(a, b) (\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2) \end{aligned} \quad (6.12)$$

A deriválásokat elvégezve a

$$\sigma_p' = \frac{1-p^2}{p} \sqrt{\sigma_x'^2 + \sigma_y'^2} \quad (6.13)$$

eredmény adódik.

A 6. ábrán a polarizációs fok relatív szórásának változását mutatjuk be a p ill. a $\sigma_x' = \sigma_y' = \sigma'$ intenzitás szórások függvényében; a /6.13/ kifejezés alapján számolva.



6. ábra

A polarizációs fok relatív szórásának függése a polarizációs fok nagyságától és az intenzitások szórásától

Látható, hogy a polarizációs fok hibája meredeken nő a polarizációs fok értékének csökkenésével és lineárisan változik az intenzitás mérés hibájával.

Az előbbiekben ismertetett készülék igen nagy előnye, hogy egy egyszerű, tehát megbízható mérési módszert kapcsol össze a legmodernebb digitális kiértékelési móddal. Ennek eredményeként a polarizációs fok igen kis lumineszcencia intenzitások esetén is nagy pontossággal, rövid idő alatt meghatározható.

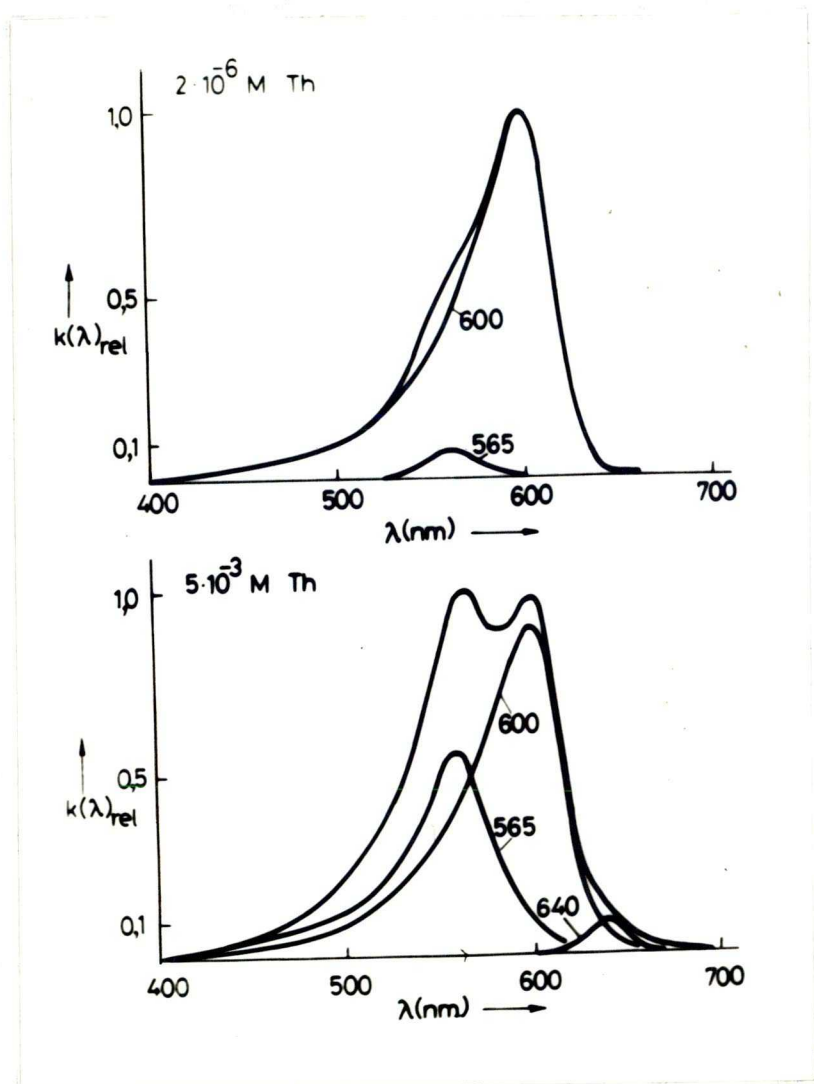
7. A MÉRÉSI EREDMÉNYEK ISMERTETÉSE ÉS ÉRTÉKELESE

7.1. A NaLS-T rendszerek abszorpciós tulajdonságai

Vizes oldatban a tionin két fő abszorpciós sávval rendelkezik, a monomer festékformához tartozó sáv maximuma 600 nm-nél, a dimer sáv 565 nm-nél van. A koncentráció növelésével a dimer sáv nő a monomerhez képest, és kb. 5×10^{-4} M-nél megjelenik egy nagyon gyenge sáv 640 nm-nél, amely a koncentráció további növelésével erősödik, de akkor is csak a spektrumot felbontva lehet észrevenni. A 7. ábrán a 2×10^{-6} M és 2×10^{-3} M tionin koncentrációnál mért abszorpciós spektrumokat láthatjuk, sávokra bontva. A nagy koncentrációjú oldatok esetén a festék oldódása már nem volt tökéletes, ezért arra gondoltunk, hogy a 640 nm-es sáv az oldatban levő kristályos tionintól származhat. Ezért az 1×10^{-2} M töménységű oldatot 1 órán keresztül 50000 ford/perc-cel centrifugáltuk, majd összehasonlítottuk az alsó és felső frakció abszorpciós spektrumának alakját, de eltérést közöttük nem tapasztaltunk. Ezek alapján valószínűnek látszik, hogy ez a sáv az oldatban levő magasabb rendű aggregátumoktól /pl. trimerektől/ származik.

Detergens tartalmu oldatok esetén az abszorpciós spektrumok alakja lényegesen eltérhet a vizes oldatra jellemzőtől. A változások erősen függnak mind a festék, mind a



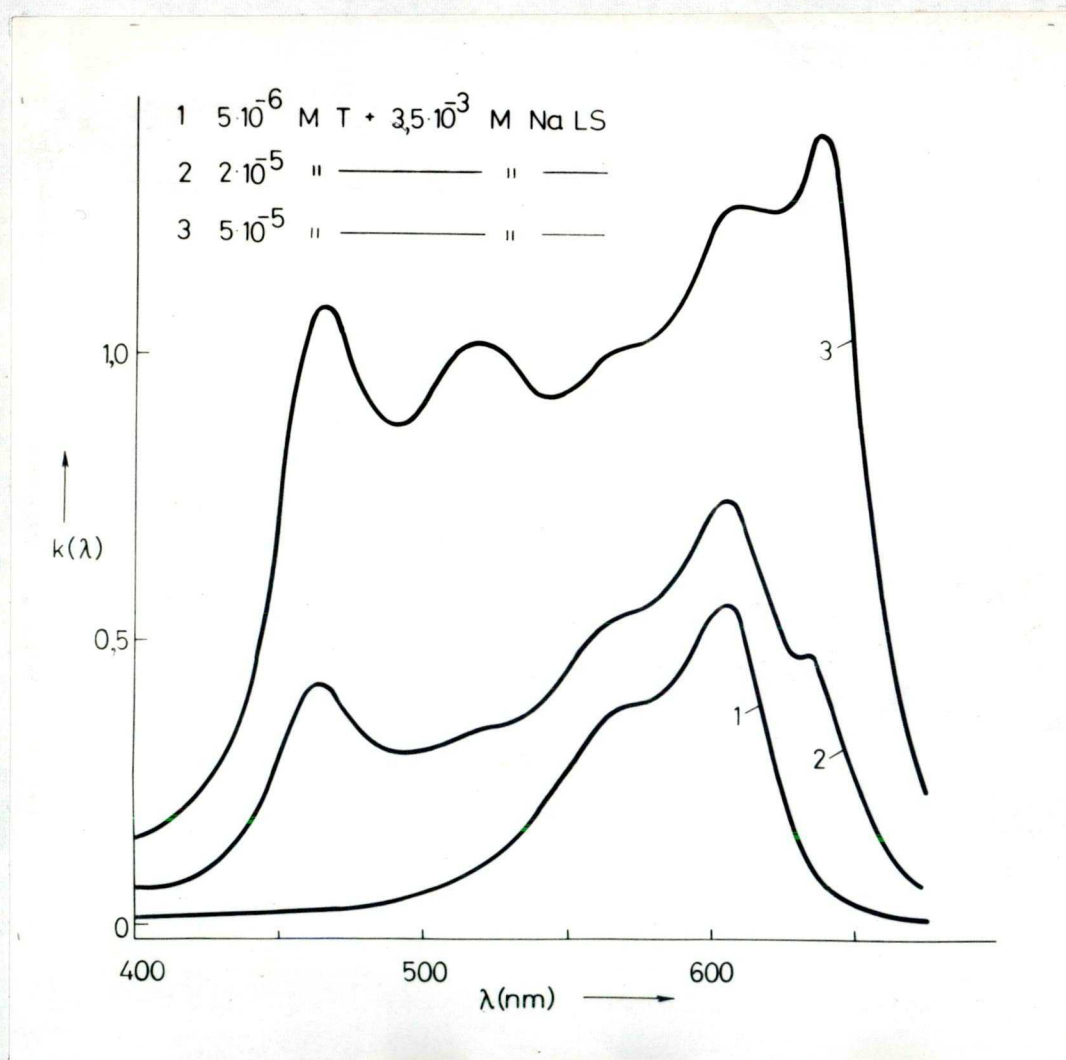


7. ábra

A tionin $2 \cdot 10^{-6}$ M és $2 \cdot 10^{-3}$ M koncentrációjú vizes oldatainak abszorpciós spektrumai

detergens koncentrációjától. A 8. ábrán állandó detergens mennyiség mellett, különböző festék koncentrációkra jellemző spektrumokat mutatjuk be. A kevés festéket tartalmazó oldatok spektruma nagyon hasonló a hig vizes oldathoz, csupán a maximum hely tolódik el 3-5 nm-el a nagyobb hullámhosszak felé, ami az un. oldószerhatás következménye.

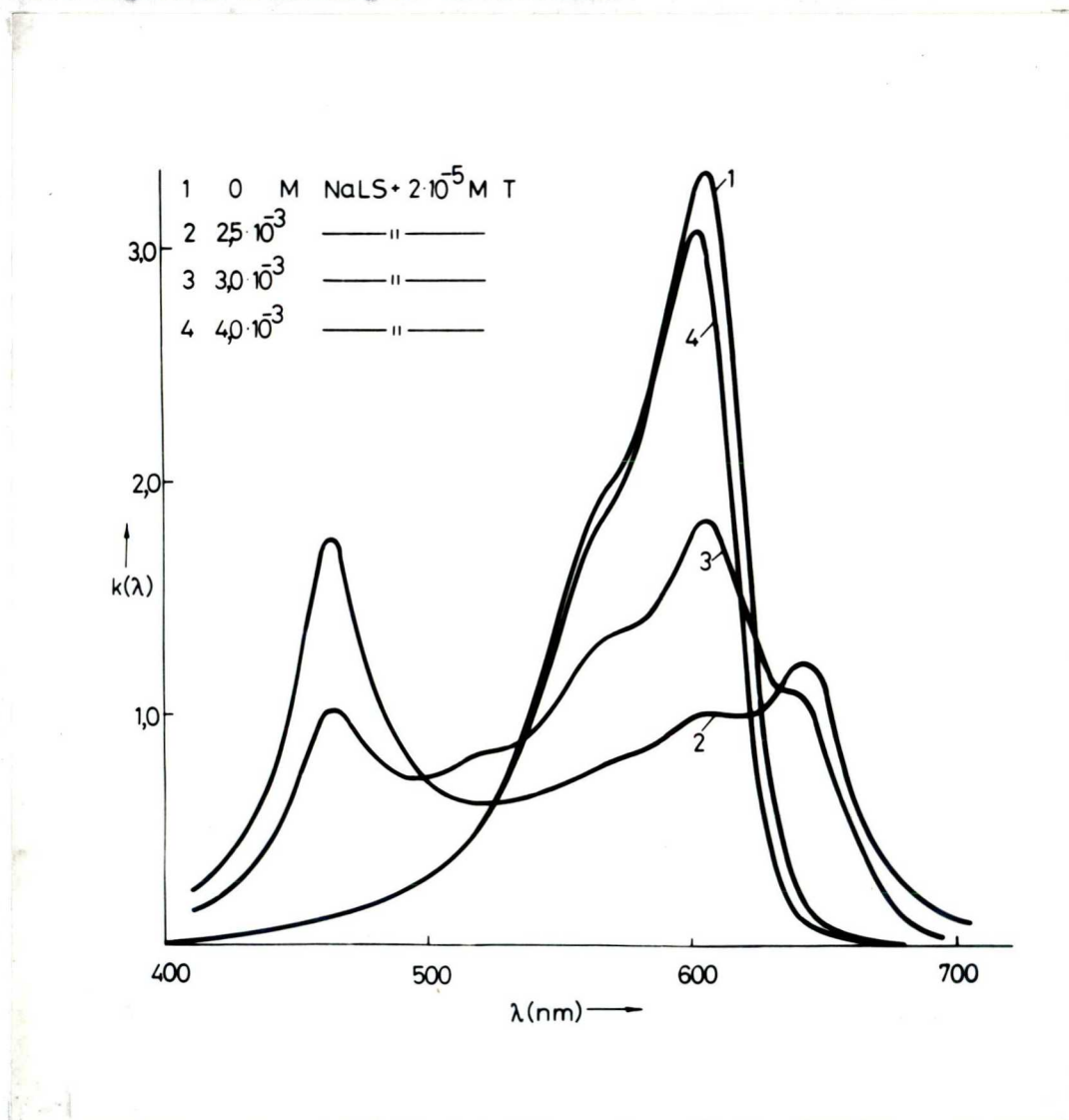
A festék koncentráció növelésével újabb sáv jelenik meg 465 nm-nél, amelyet festék-detergens komplexek képződésének tulajdoníthatunk ezenkívül a 640 nm-es sáv nagymértékben megnő. További koncentráció növelés hatására újabb sáv vehető észre 520 nm körül, ennek a koncentrációval történő növekedésekor a 465 nm-es sáv relative csökken. A vizes oldat spektrumától való eltérés annál kisebb festék koncentrációnál kezdődik, minél kevesebb detergens van az oldatban.



8. ábra

Az abszorpciós spektrumok változása a festék koncentráció növelésével

Az előbbiekhöz hasonló változások figyelhetők meg akkor is, ha a detergens koncentrációját változtatjuk azonos festék mennyiség mellett. A 9. ábrán a 2×10^{-5} M tionint és különböző mennyiségű detergenst tartalmazó oldatok abszorpciós szinképei láthatók.



9. ábra

Az abszorpciós spektrumok függése a detergens koncentrációtól

A c.m.c. alatt relative nagy mennyiségben vannak jelen a 465 nm-es és a 640 nm-es formák, és a monomer sáv maximuma jóval kisebb mint a vizes oldatban. A detergens koncentrá-

ciót növelve nő a monomer sáv maximuma és csökken az egyéb sávok értéke. A 4×10^{-3} M NaLS-t tartalmazó oldatoknál a spektrum alakja a vízes oldathoz nagyon hasonló, de a monomer sáv maximuma kicsivel nagyobb mint a vízben.

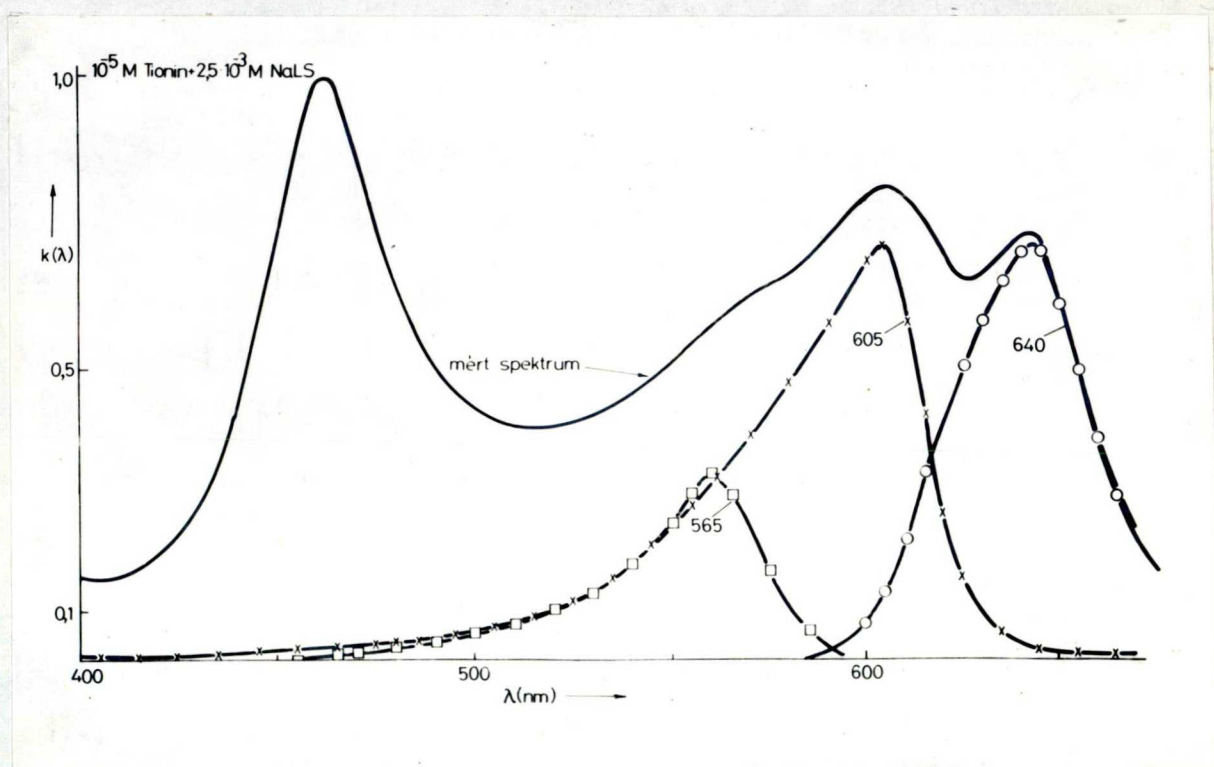
A monomer molekulák közötti energiaátadás kvantitatív tanulmányozásához szükséges a festék molekulák átlagos távolságának ismerete. A bemért festék koncentráció adatait közvetlenül nem használhatjuk fel a kiszámítására egyrészt, mert a festék főként a micellákban található /53/, s így eloszlása az egész oldatban távolról sem homogén. Ezentul, mint azt az előbbieken bemutatott spektrumok is bizonyítják, az egyes koncentráció tartományokban különböző festékformák jönnek létre. Az oldatban levő festékformák átlagos koncentrációja a mért abszorpciós spektrumokból kiszámítható a 35. oldalon adott (6.2) összefüggés-

$$k_i(\lambda) = 2.3026 \epsilon_i(\lambda) c_i \quad (7.1)$$

alakban való felírásából. Itt $k_i(\lambda)$, $\epsilon_i(\lambda)$, és c_i az i -edik festékforma abszorpciós együtthatója, moláris dekadikus extinkciós koefficiense és átlagos moláris koncentrációja.

Mivel a mért spektrumok az egyes festékformák spektrumainak összegét jelentik, ezeket fel kell bontani összetevőire.

A felbontást a már említett Aljancev-féle módszerrel végeztük el a monomer, a dimer, és a 640 nm-es sávokat figyelembe véve. Egy ilyen felbontott spektrumot mutatunk be a 10. ábrán.



10. ábra

Sávokra bontott abszorpciós spektrum

A spektrumfelbontás legfontosabb eredménye, hogy a bennünket leginkább érdeklő monomerek pontos $k(\lambda)$ értékeit meghatározhatjuk (1. táblázat), amelyekből az átlagos, ill. lokális koncentráció kiszámítható. Az átlagos c koncentráció, az oldatban levő molekulák és az oldat térfogat hányadosaként adódik.

1. táblázat

A tionin-NaLS oldatok monomer sávjának korrigált $k_{\max}^{(\lambda)}$ értékei

C_{NaLS} $\times 10^3 \text{ M}$	0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0
C_T							
1×10^{-6}	0,162	0,155	0,161	0,161	0,177	0,265	0,267
2×10^{-6}	0,332	0,165	0,287	0,336	0,345	0,348	0,365
3×10^{-6}	0,480	0,189	0,430	0,483	0,491	0,506	0,520
5×10^{-6}	0,785	0,226	0,615	0,794	0,811	0,834	0,840
7×10^{-6}	1,020	0,255	0,700	0,910	1,093	1,146	1,235
1×10^{-5}	1,598	0,320	0,759	1,634	1,790	1,786	1,785
2×10^{-5}	3,175	0,506	0,910	1,680	2,600	3,340	3,682
3×10^{-5}	4,650	0,562	1,012	1,772	2,650	4,257	5,251
5×10^{-5}	7,410	0,900	1,312	1,780	2,710	4,605	6,743
7×10^{-5}	9,532	1,177	1,510	2,073	2,877	5,177	8,256
1×10^{-4}	15,620	1,669	1,995	2,216	3,106	5,477	11,090

$$c = \frac{n}{V_0}, \quad (7.2)$$

Hasonlóan a micellákon belüli lokális koncentráció

$$c_{\text{lok}} = \frac{n}{V_{\text{mic}}} \quad (7.3)$$

ahol n a micellákban levő molekulák száma, V_{mic} az oldatban levő micellák összes olyan térfogata, ahová a festékmolekulák beépülhetnek.

A dialízis mérések eredményei /53/ azt mutatják, hogy a festék molekulák közel 100%-a beépül a micellákba, s így jó közelítéssel $n=n'$. Ezt figyelembe véve az előző egyenletekből a

$$k_i(\lambda) = 2.3026 \frac{V_{\text{mic}}}{V_0} c_{\text{lok},i} \varepsilon_i(\lambda) \quad (7.4)$$

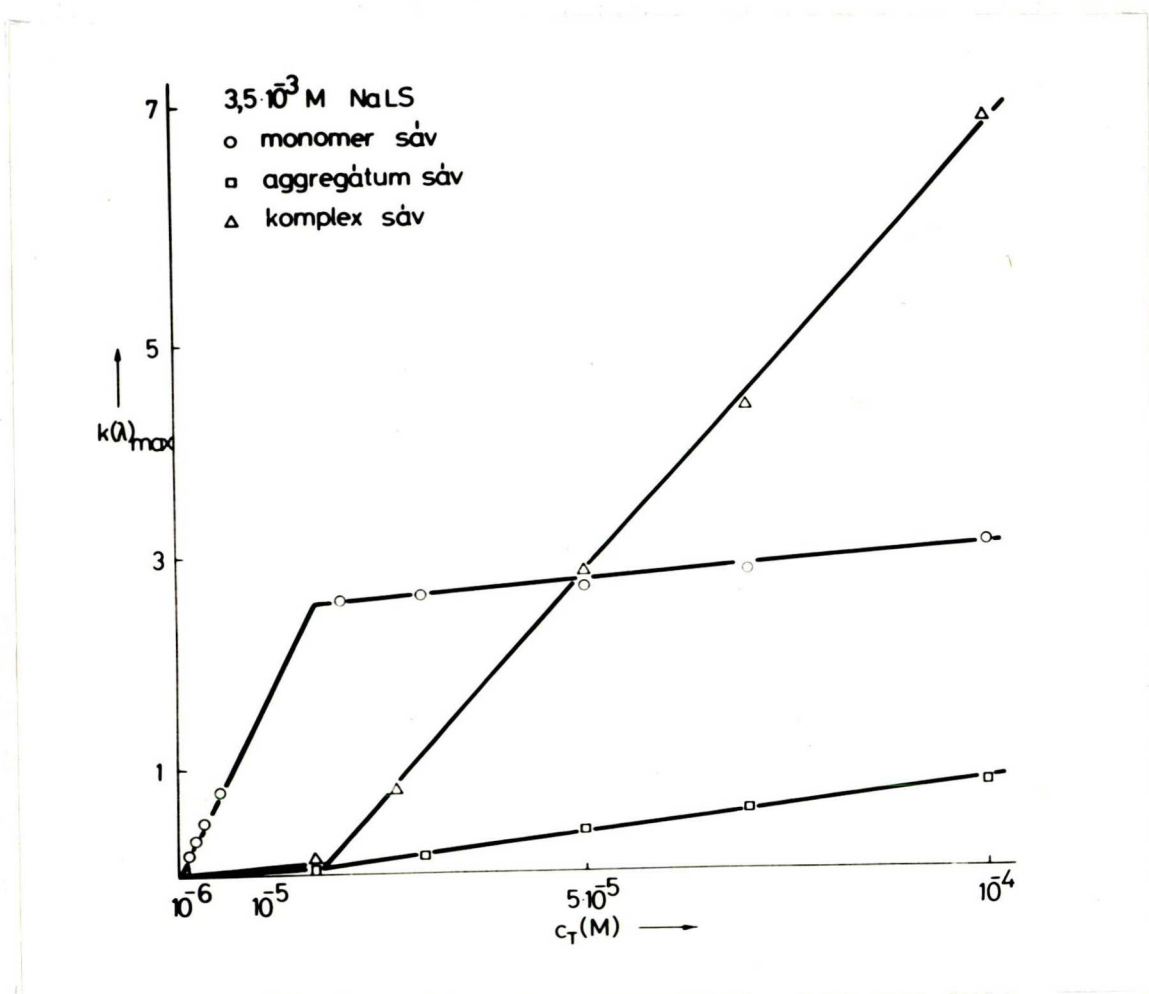
összefüggés adódik. Ebből a lokális koncentráció

$$c_{\text{lok},i} = \frac{V_0}{V_{\text{mic}}} \frac{k_i(\lambda)}{2.3026 \varepsilon_i(\lambda)} \quad (7.5)$$

Az egyes festékformáknak a micella rendszerekben kialakuló lokális koncentrációja viszonylag egyszerűen meghatározható az előző összefüggés alapján. Ehhez ismernünk kell a kérdéses festékforma moláris dekadikus extinkciós koefficiensét, ami pl. a vizes oldatokban mért spektrumokból kiszámítható. Szükséges továbbá az abszorp-

ciós együttható ismerete, ami csak egy festékformát tartalmazó oldat esetén közvetlenül a mért érték, több egymást átfedő sáv esetén viszont csak a mért spektrumokat felbontva határozható meg. Végül ismerni kell az oldat térfogat és az összmicella térfogat arányát. Ez megbecsülhető számítások útján; a micellizálódott detergens mennyiség, az egy micellát alkotó detergens molekulák száma, és a micella geometriájának ismeretében. Azonban az ilyen számítások elég nagy hibával járnak, mivel az előbb felsorolt faktorokat nem ismerjük pontosan. A V_o/V_{mic} hányados kísérleti meghatározására a koncentrációs kioltás és a koncentrációs depolarizáció vizsgálata ad lehetőséget. Ezzel a kérdéssel részletesen a következő fejezetekben foglalkozunk majd.

A V_o/V_{mic} pontos ismerete nélkül is lényeges ismereteket szerezhetünk a lokális koncentráció alakulásáról. Ugyanis a (7.5) egyenlet szerint ha a $V_o/V_{mic} = \text{konst.}$ akkor a festékforma abszorpciós együtthatója és lokális koncentrációja csak egy konstans szorzóban különbözik egymástól. Ez a helyzet áll elő, ha állandó detergens koncentráció esetén a festék mennyiségét változtatjuk, ilyenkor a V_{mic} a vezetőképességi mérések alapján a festék koncentrációtól függetlennek tekinthető /58/. A 11. ábrán a monomer, az aggregátum és a festék-detergens komplex sávok $k(\lambda)_{max}$ értékeit tüntettük fel a bemért tionin koncentráció függvényében.



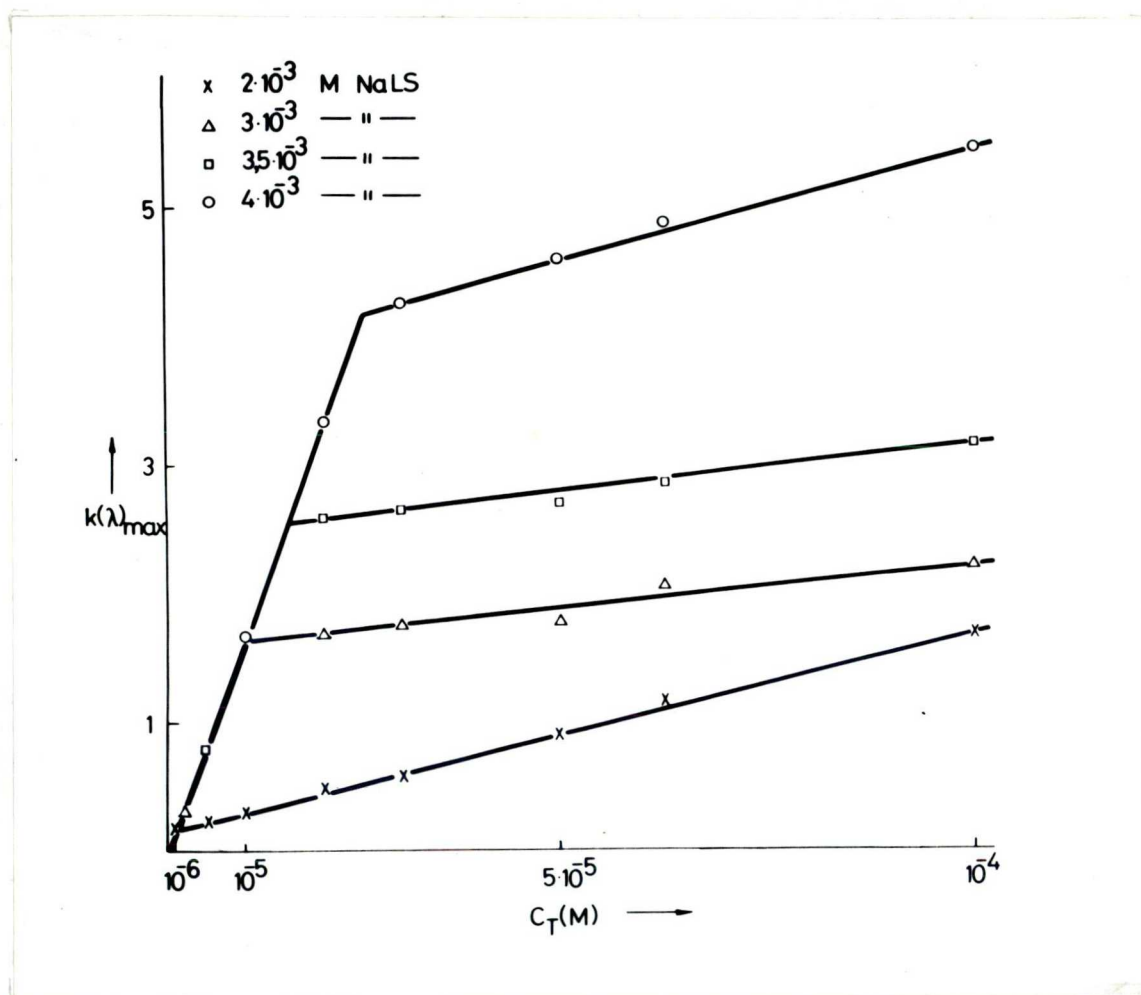
11. ábra

Az egyes sávok $k(\lambda)_{\max}$ értékeinek függése a bemért koncentrációtól

Az ábráról látható, hogy a monomerek lokális koncentrációja kezdetben arányosan nő a bemért koncentrációval, majd egy töréspont után szintén lineáris, de itt jóval kisebb meredekségű az emelkedés. Kb. a töréspontnál kezdődik a komplex- és az aggregátum-sáv erőteljes növekedése is. Ezek alapján feltehető, hogy a törésponthoz tartozó lokális

koncentrációnál lényeges változás következik be, a festék és a detergens molekulák kapcsolatában.

A továbbiakban figyelmünket főként a monomerekre fordítjuk. A 12. ábrán a monomer sáv $k(\lambda)_{\max}$ értékeit mutatjuk be, különböző detergens koncentrációk esetén.



12. ábra

A monomerek $k(\lambda)_{\max}$ értékeinek függése a bemért koncentrációtól

Az első meredekebb szakasz minden NaLS koncentrációnál ugyanugy halad, de a töréspont a detergens mennyiségének növelésével a nagyobb festék koncentrációk felé tolódik el.

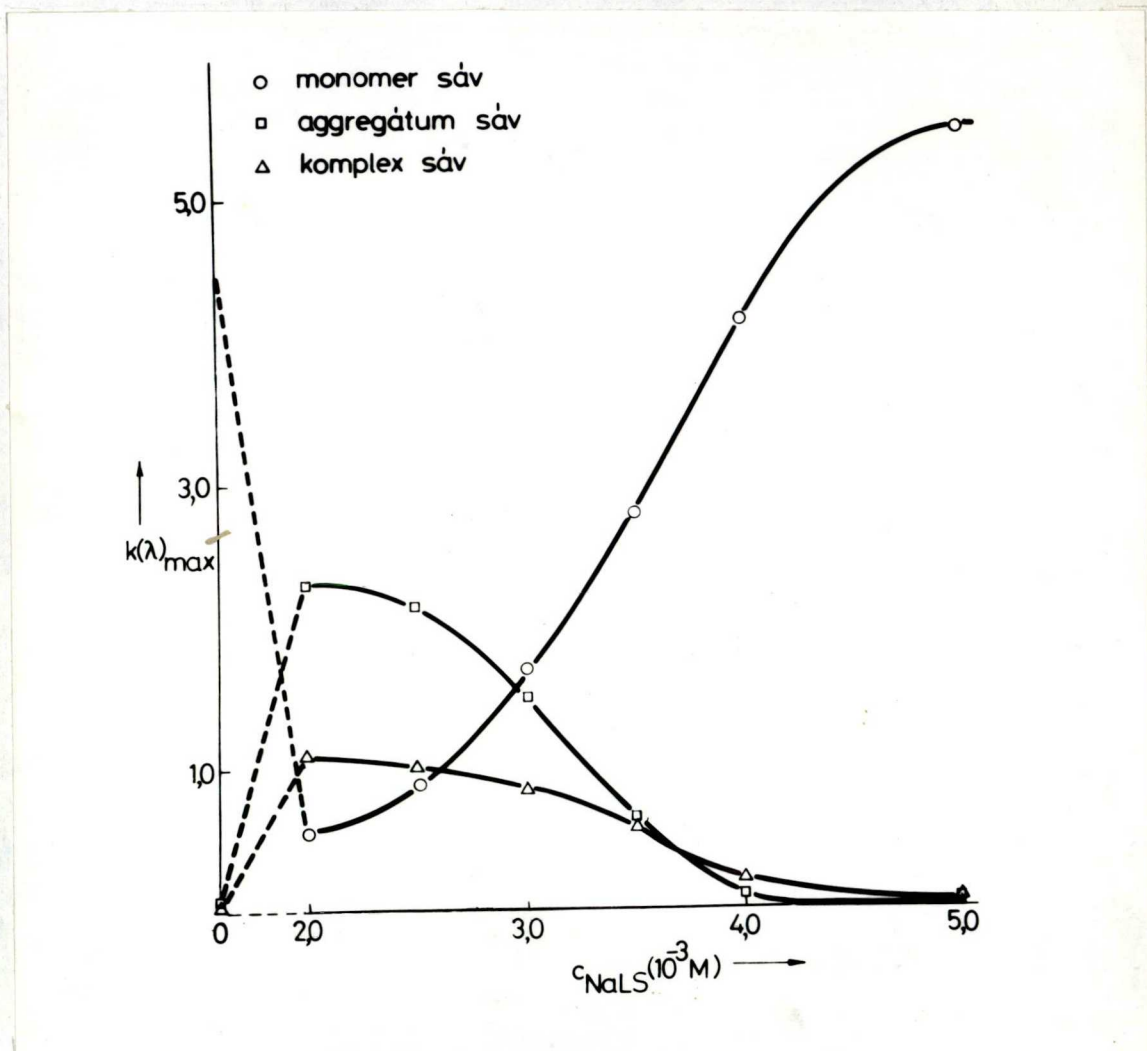
Ezért arra gondolhatunk, hogy a törés a különböző detergens koncentrációk esetén is kb. ugyanakkora lokális koncentrációnál következik be. Az ábráról az is látható, hogy a c.m.c. alatt is hasonló egyeneseket kapunk mint felette, de itt lényegében csak a második egyenes szakasz van meg, ami azt jelenti, hogy a x.m.c. alatt is jelen van kevés, festékkel telített micella rendszereinkben.

Érdekes megvizsgálni az egyes festékformák $k(\lambda)_{\max}$ értékeinek a detergens koncentrációtól való függését is. Ezt mutatjuk be a 13. ábrán.

A kis detergens koncentrációknál a monomer sáv maximuma jóval kisebb mint a vizes oldatban. A detergens koncentrációt növelve előbb lassu, majd a c.m.c. körül gyors növekedés következik be a monomerek $k(\lambda)_{\max}$ értékeiben. A még nagyobb koncentrációknál a növekedés lelassul, a görbe ellaposodik. Ebben a telítési szakaszban a $k(\lambda)_{\max}$ értékek meghaladják a vizes oldatban mértéket.

A komplex és az aggregátum sáv viselkedése ellentétes, értékük a kis NaLS koncentrációknál a legnagyobb, és a c.m.c. felett gyorsan lecsökkennek. Az ábrán fel nem tüntetett dimer sáv a monomerhez hasonlóan változik, azaz a különbséggel, hogy a telítési szakasz hamarabb következik be és értéke itt is a vizes oldatra jellemző érték alatt marad. Ez azt mutatja, hogy a monomer sávnak a nagy detergens koncentráció esetén tapasztalt, a vizes

oldaténál magasabb értéke a dimerek feloldódásából származik.



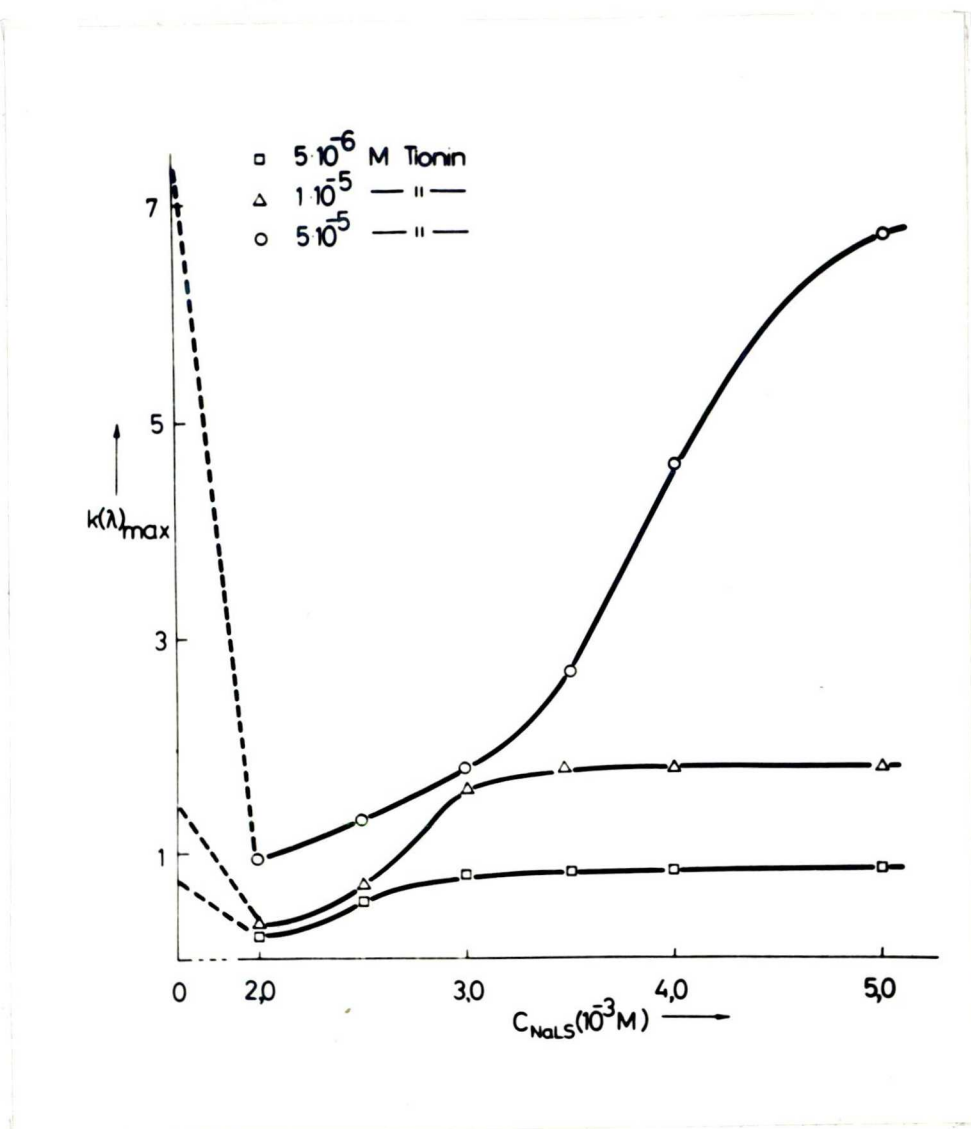
13. ábra

A festékformák abszorpciós maximumainak változása a
detergens koncentrációval

A görbék menete az előzőek alapján a detergens koncentrációnak a V_{mic} -ra, azaz a lokális koncentrációra gyakorolt hatásával értelmezhető. Kis NaLS koncentráció

esetén az oldatban kevés a micella ezért a V_{mic} kicsi, azaz a lokális koncentráció nagy, meghaladja a törésponti értéket (11. ábra), így a festék tulnyomó része komplexek és aggregátumok formájában van jelen. A c.m.c. alatt a detergens koncentráció növelésével csak lassan csökken a lokális koncentráció, ezt jelzi a monomer sáv lassu emelkedése és a másik két sáv csökkenése. A c.m.c.-nél megkezdődik a micellák tömeges kialakulása, ami a lokális koncentráció gyors csökkenését, és így a komplexek és aggregátumok monomerré alakulását eredményezi, amelyek lényegében a töréspontnak megfelelő c_{lok} -nál tűnnek el. A monomer sáv további kismértékű növekedése mint említettük a dimerek feloldódásából származik. A detergens oldatokban tehát a töréspont alatti lokális koncentrációk esetén a monomer-dimer egyensúly a monomerek felé tolódik, a vizes oldathoz képest.

Ha a különböző festék koncentrációk esetén a monomer sávok $k(\lambda)_{max}$ értékeit ábrázoljuk a detergens koncentráció függvényében, 14. ábra, akkor láthatjuk, hogy a görbe meredeken emelkedő szakasza és a telítődés a festék mennyiségének növelésével a nagyobb detergens koncentrációk felé tolódik el. Ennek oka az, hogy nagyobb festék mennyiség esetén a V_{mic} -nak, azaz a detergens koncentrációnak nagyobbnak kell lenni a lokális koncentráció megfelelő lecsökkenéséhez.



14. ábra

A monomer sáv $k(\lambda)_{max}$ értékeinek függése a detergens koncentrációtól

7.2. A relatív hatásfok mérések eredményei

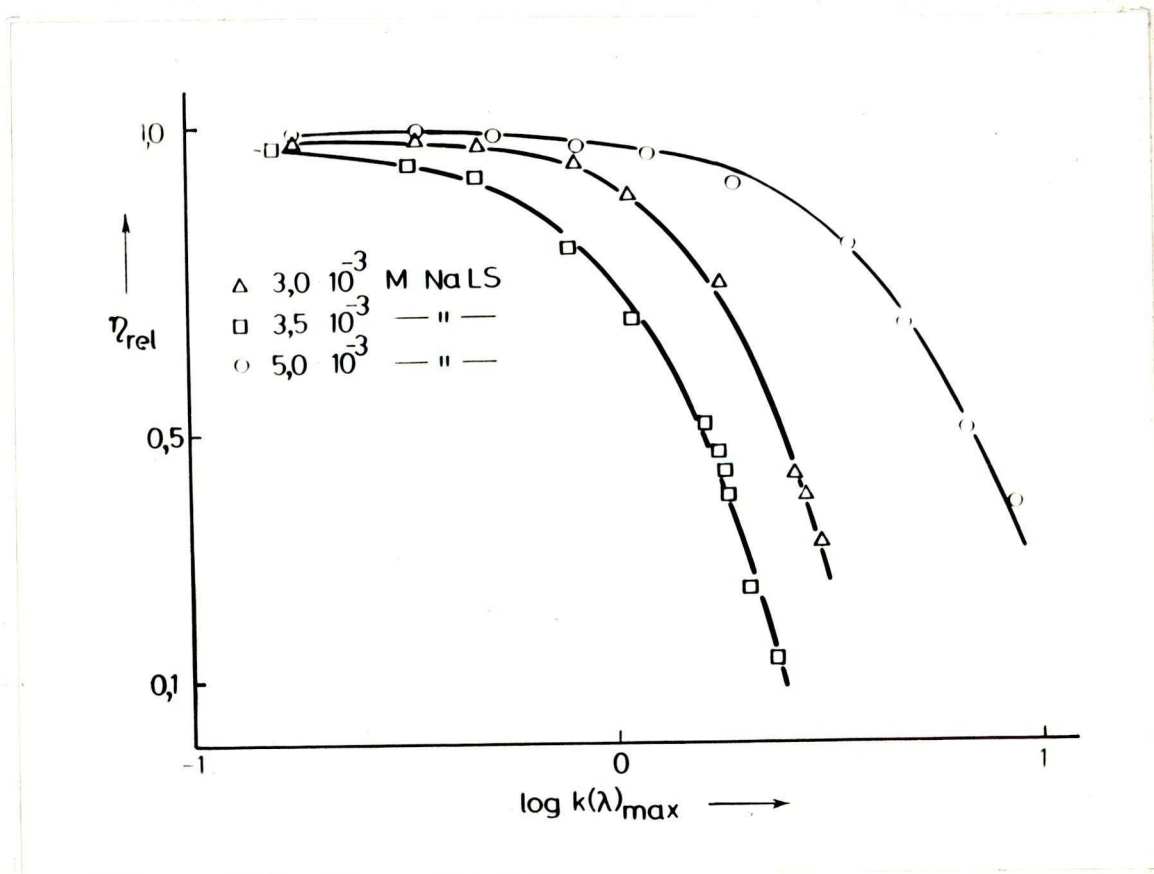
A festék-detergens rendszerek már ismert tulajdonságai alapján az várható, hogy állandó detergens koncentrációju oldatok esetén a festék mennyiségét növelve - a lokális koncentráció csökkenése miatt - a lumineszcencia hatásfoka csökken. Mérési eredményeink szerint ez valóban bekövetkezik, adataink a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat

A tionin-NaLS oldatok relatív hatásfokai, a monomer festékformára vonatkozóan

C_{NaLS} $\times 10^3 \text{ M}$	3,0	3,5	4,0	5,0
C_{T}				
1×10^{-6}	0,972	0,990	0,993	0,995
2×10^{-6}	0,934	0,981	0,989	0,991
3×10^{-6}	0,916	0,972	0,980	0,985
5×10^{-6}	0,804	0,944	0,906	0,971
7×10^{-6}	0,615	0,881	0,869	0,952
1×10^{-5}	0,516	0,738	0,773	0,861
2×10^{-5}	0,465	0,471	0,536	0,797
3×10^{-5}	0,421	0,430	0,521	0,667
5×10^{-5}	0,419	0,412	0,420	0,503
7×10^{-5}	0,245	0,390	0,405	0,478
1×10^{-4}	0,136	0,326	0,363	0,405

A 15. ábrán különböző detergens koncentrációk esetén mért relatív hatások értékeit mutatjuk be a lokális koncentrációval arányos $k(\lambda)_{\max}$ értékek logaritmusának függvényében.



15. ábra

Relatív hatások görbék különböző NaLS koncentrációk esetén

A görbék azért vannak egymáshoz képest eltolódva, mert a (7.4) kifejezés szerint a $k(\lambda)$ és a c_{lok} közötti arányossági tényező a detergens koncentrációtól függ. A görbék leírására a dimerek hatását is figyelembe vevő

Bojarski-féle /17/ elmélet látszott legalkalmasabbnak. Az elméleti részben már bemutattuk (3.9), hogy a monomereket és dimereket tartalmazó oldat esetén, az

$$n_{rel} = \frac{1 - f(\gamma)}{1 - \alpha \alpha_0 f(\gamma)}$$

kifejezés áll fenn, ahol

$$\gamma = \frac{\sqrt{\pi} n_0}{2} \left(\frac{C_{mon}}{C_{0, mon}} + \frac{C_{dim}}{C_{0, dim}} \right)$$

$$\alpha = \frac{\gamma_{mon}}{\gamma}$$

A detergens oldatok esetén a γ mellett az α is ismeretlen, ez utóbbi azonban a vizes oldat esetén mért relatív hatásfok értékekből számítással meghatározható. A számítógépes eljárás lényege a következő: mivel az α_0 egy valószínűséget jelent értéke 0-1 között változhat. Ezt az intervallumot tetszés szerinti egyenlő részekre beosztjuk. Az n_{rel} értékét az összes koncentrációnál kiszámoljuk a (3.9) alapján az intervallum minden értékére, és a Gauss-féle legkisebb négyzetek módszere alapján választjuk ki a kísérleti eredményekkel legjobb egyezést adó α_0 -át. A program blokksémája a függelékben látható.

Első közelítésként feltételeztük, hogy a monomerekről dimerekre történő energiaátadás elhanyagolható, és a vizes oldatban tiszta koncentrációs kioltás lép fel. Ekkor $\gamma = \gamma_{\text{mon}}$ és $\alpha = 1$, $c_{0,\text{mon}} = 4,1 \cdot 10^{-3}$ M, ilyen feltételek mellett $\alpha_0 = 0,56$ adódott. Ez a hasonló festékekre kapott értékeknél /18/ jóval kisebb, és a detergens oldatoknál felhasználva a kísérletekkel ellentmondó eredményeket adott. Ezért szükségessé vált a dimerek figyelembe vétele is. Az oldatban levő dimerek koncentrációja a monomer-dimer egyensúlyt figyelembe véve számolható ki:

$$c_D = K c_m^2 \quad (7.6)$$

A K dimerizációs állandót az abszorpciós spektrumokból határoztuk meg: $K=510$.

Az α_0 értéke a dimereket is tekintetbe véve 0,865, ami kb. akkora, mint az egyéb festékekre megállapított értékek. Mivel az α_0 csak a tionin molekuláris tulajdonságaitól függ feltehető, hogy vizes és detergens oldatban értéke jó közelítéssel ugyanaz.

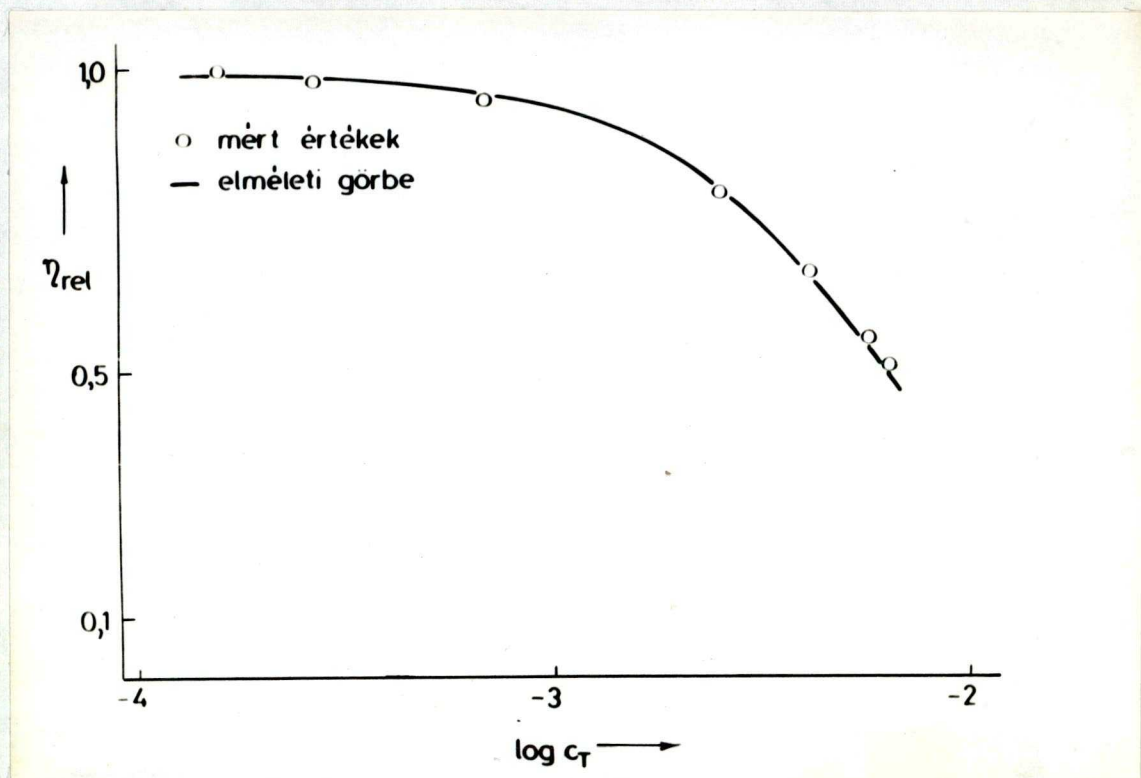
A 16. ábrán a vizes oldat esetén mért relatív hatásfok értékeket és a hozzájuk illesztett elméleti görbét mutatjuk be.

A detergens oldatok görbéinek illesztésénél azt a körülményt használtuk ki, hogy a monomer forma $k(\lambda)$ -val kifejezhető; a (3.9) alapján:

$$\gamma = \frac{\sqrt{\pi} n_0}{2} \left(\frac{x k(\lambda)}{c_{0,\text{mon}}} + \frac{K x^2 k^2(\lambda)}{c_{0,\text{dim}}} \right) \quad (7.7)$$

ahol

$$x = \frac{V_o}{V_{mic}} \frac{1}{2.3026 \varepsilon(\lambda)_{mon}} \quad (7.8)$$



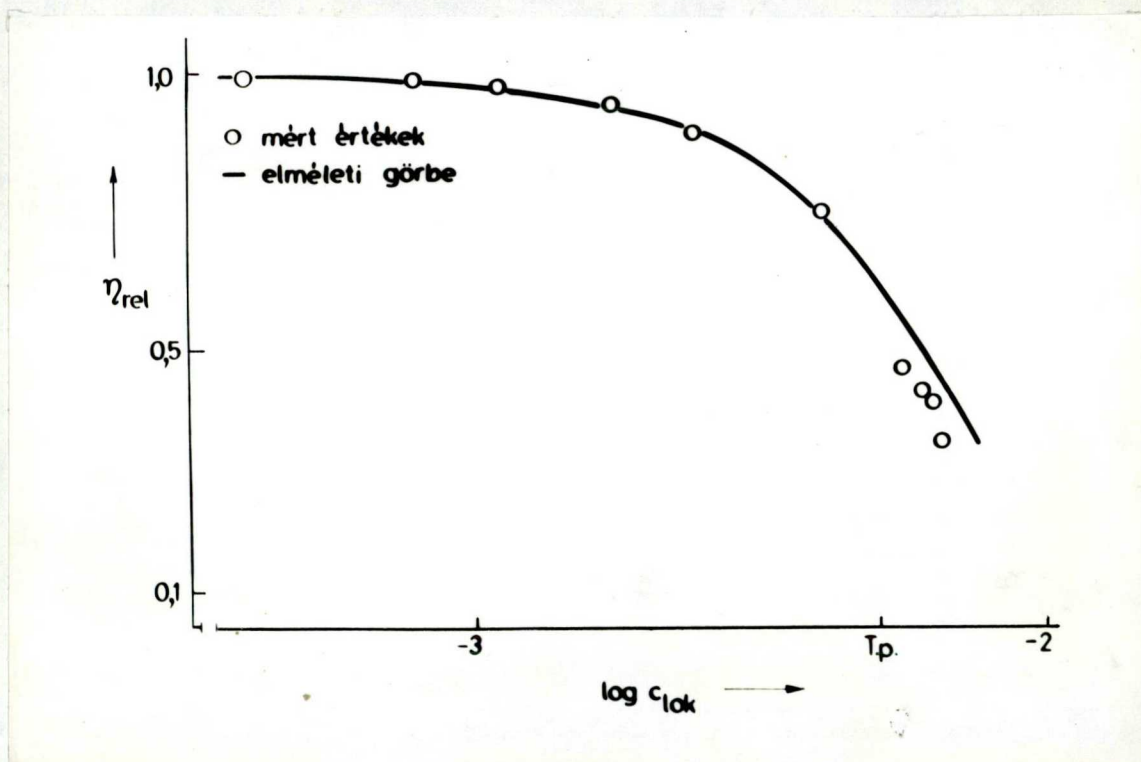
16. ábra

Relativ hatásfok görbe a tionin vizes oldatánál

Az illesztés az előzőhöz hasonló módon történt, de most az γ állandó volt (0.865) és az x -et, azaz a γ -át változtattuk. Eredményként a legjobban illeszkedő elméleti görbéhez tartozó x értéket kapjuk, ami nem más mint a lokális koncentráció és a $k(\lambda)$ közötti arányossági tényező (7.5). Ezeket az adatokat a későbbiekben a depolarizációs görbékkel számított paraméterekkel együtt

ismertetjük. Az illesztésnél csak a görbék azon pontjait használtuk fel, amelyeknél az abszorpciós spektrum szerint nincsenek jelen a rendszert nagyon bonyolulttá tevő komplexek és aggregátumok.

A következő ábrán a 3.5×10^{-3} M NaLS-nál mért relatív hatásfok értékeket és a hozzájuk illesztett elméleti görbét mutatjuk be a (7.5) alapján számított lokális koncentrációk logaritmusának függvényében,



17. ábra

Relatív hatásfok görbe 3.5×10^{-3} M NaLS esetén

Látható, hogy a folytonos vonallal kihuzott elméleti görbe széles tartományon szinte hibahatáron belül leírja a kísérleti uton kapott értékeket. A törésponthoz tartozó-

nál nagyobb lokális koncentrációk esetén ahol már sok komplex és aggregátum van jelen, a mért hatásfok értékek az elméleti görbe alatt vannak. Tehát a ténylegesen lejátszódó energiaátadás nagyobb hatékonyságu, mint ami a monomerek és dimerek figyelembevételével adódik. Mivel a 640 nm-es sáv abszorpció és a monomerek emissziós spektruma lényegesen átfedi egymást, feltehetően a monomer-aggregátum energiaátadás okozza a hatásfok csökkenését ezen a szakaszon. Kvalitatively ez jól értelmezhető a Bojarski-féle elmélettel, a monomer-aggregátum energiaátadás figyelembevételével ugyanis a γ (7.8) kifejezésében egy új tag is jelentkezik, azaz ugyanakkora koncentrációnál a γ nagyobb lesz, ami kisebb hatásfokot eredményez. Konkrét számításokat azért nem végeztünk, mert a 640 nm-es forma $\epsilon(\lambda)$ -ja nem ismert, s így a koncentrációját nem tudjuk kiszámítani.

Az energiaátadás közvetlen kísérleti bizonyítéka a szenzibilizált fluoreszcencia lenne azaz ha a monomereket gerjesztve az aggregátumok is fluoreszkálnának. A 640 nm-es forma azonban még közvetlen gerjesztés esetén sem mutatott mérhető fluoreszcenciát. Ily módon az aggregátumok a monomerek által felvett energia szempontjából csapdát jelentenek. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy a festék-detergens rendszerekben lejátszódó lumineszcencia kioltási folyamatok széles koncentráció tartományban kvantitatively leírhatók a Bojarski-elmélettel. Így jogosnak tűnik az a feltételezés, hogy a mono-

mer molekulák közötti energia átadás Förster típusu, mivel az az említett elmélet egyik alapfeltevése. A c.m.c. alatti detergens koncentrációknál nem kaptunk teljes kioltási görbéket, hanem csak azok alsó szakaszát, ami az abszorpció mérések eredményeivel összhangban, azt mutatja, hogy ezekben az oldatokban már az alkalmazott legkisebb festék koncentrációknál is nagyon magas lokális koncentráció alakul ki.

7.3. A polarizációs fok mérések eredményei

A mérési eredmények alapján - melyek a 3. táblázatban láthatók - az első lényeges megállapítás az, hogy míg vizes oldatban a tionin fluoreszcenciája nagymértékben depolarizált $p = 0.07$, addig nagy detergens tartalmu oldatokban p eléri a 0.25-0.27 értéket. Mivel a vizes oldatban a kis polarizációs fokok a rotációs depolarizáció miatt jönnek létre, logikus az a következtetés, hogy a detergens rendszerekben a festék molekulák rotációja gátolt és ez okozza a viszonylag nagy polarizációs értékeket. Ez azt jelenti, hogy a festék molekulák a micellákban többé-kevésbé rögzített állapotban vannak, és így azzal együtt forognak az oldatban. A micella nagy hidrodinamikai térfogata miatt a gerjesztett állapot ideje alatt a rotáció jóval kisebb, mint a vízben oldott tionin esetén. A Perrin - Ljovsin /62/ formula alapján, a tionin molekulával együtt forgó térfogat

3. táblázat

A tionin-NaLS oldatok polarizációs fok értékei

C_{NaLS} $\times 10^3 M$ C_T	0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0
1×10^{-6}	0,078	0,166	0,178	0,227	0,267	0,266	0,265
2×10^{-6}	0,076	0,219	0,170	0,205	0,266	0,265	0,256
3×10^{-6}	0,076	0,188	0,157	0,193	0,241	0,250	0,253
5×10^{-6}	0,076	0,183	0,113	0,140	0,189	0,220	0,251
7×10^{-6}	0,075	0,191	0,115	0,110	0,168	0,203	0,244
1×10^{-5}	0,074	0,177	0,120	0,105	0,133	0,176	0,216
2×10^{-5}	0,075	0,173	0,099	0,110	0,112	0,131	0,167
3×10^{-5}	0,073	0,166	0,124	0,111	0,100	0,114	0,145
5×10^{-5}	0,070	0,172	0,128	0,122	0,109	0,089	0,113
7×10^{-5}	0,065	0,170	0,166	0,100	0,102	0,094	0,110
1×10^{-4}	0,063	0,168	0,170	0,117	0,118	0,094	0,112

meghatározható. A jól ismert összefüggés a következő

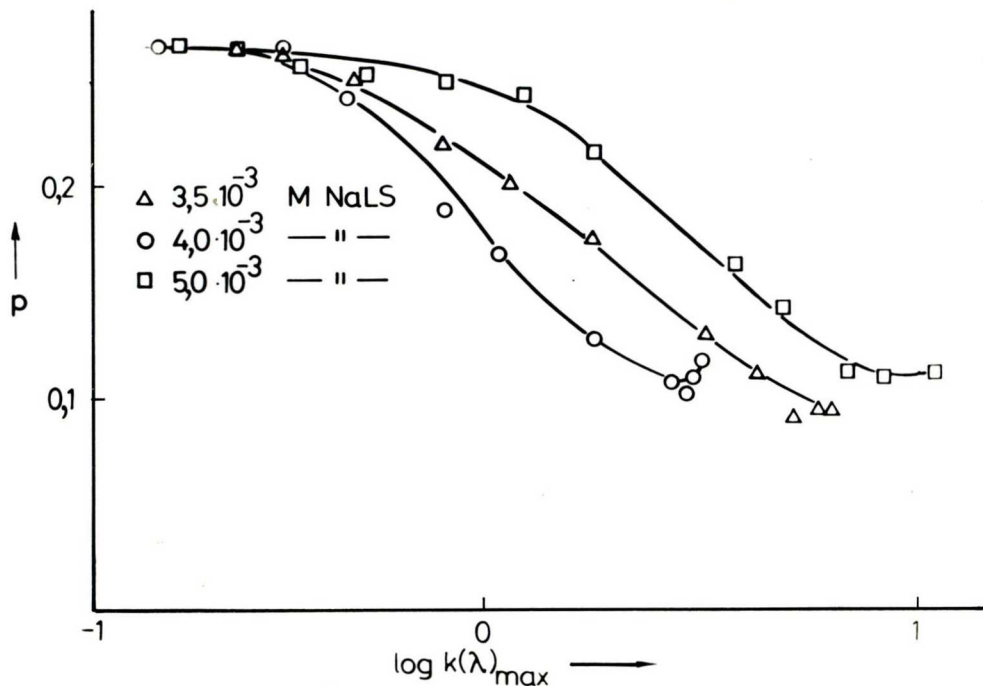
$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p} \right) \left(1 + \frac{RT}{V\eta} \tau \right) \quad (7.10)$$

ahol p_0 az un. határpolarizáció, R az egyetemes gáz-
állandó, T az abszolút hőmérséklet, η az oldat viszko-
zitása, τ a fluoreszcencia csillapodási ideje, V a fes-
ték molekulák 1 moljának hidrodinamikai térfogata.

A p_0 értékét a tionin különböző viszkozitású vizes-gli-
cerines oldatokban mért polarizációs fok értékekből szá-
mitottuk ki, értéke 0.457-nek adódott. Ennek ismeretében,
valamint a detergens rendszerekre vonatkozó korábbi visz-
kozitás /60/ és csillapodási idő /61/ adatok felhasználá-
sával, az egy tionin molekulával együtt mozgó V_e tér-
fogat $9.4 \cdot 10^{-21}$ cm³-nek adódott. Mint a későbbiek során
látni fogjuk, ez jóval kisebb egy micella térfogatánál.

Állandó detergens koncentráció esetén a relatív
hatásfokhoz hasonlóan a polarizációs fok értékek is csök-
kennek a festék koncentrációt növelve. A 18. ábrán a
különböző detergens koncentrációk esetén mért depolari-
zációs görbéket mutatjuk be, a $\log k(\lambda)$ függvényében. Az
ábráról látható, hogy a nagyobb lokális koncentrációknál
a görbék nem csökkennek meredeken, hanem ellaposodnak,
így várható, hogy a Förster-Ore elmélettel ezen a szaka-
szon a mért értékek nem fognak jól egyezni. Másrészt az
is látszik, hogy a legnagyobb detergens koncentrációkhoz
tartozó görbéknél a határpolarizáció értékek jól megegyez-
nek, ezért a kisebb detergens koncentrációknál is - ahol

nem kaptunk teljes kioltási görbéket - p_0 -ként ezt az értéket vettük.



18. ábra

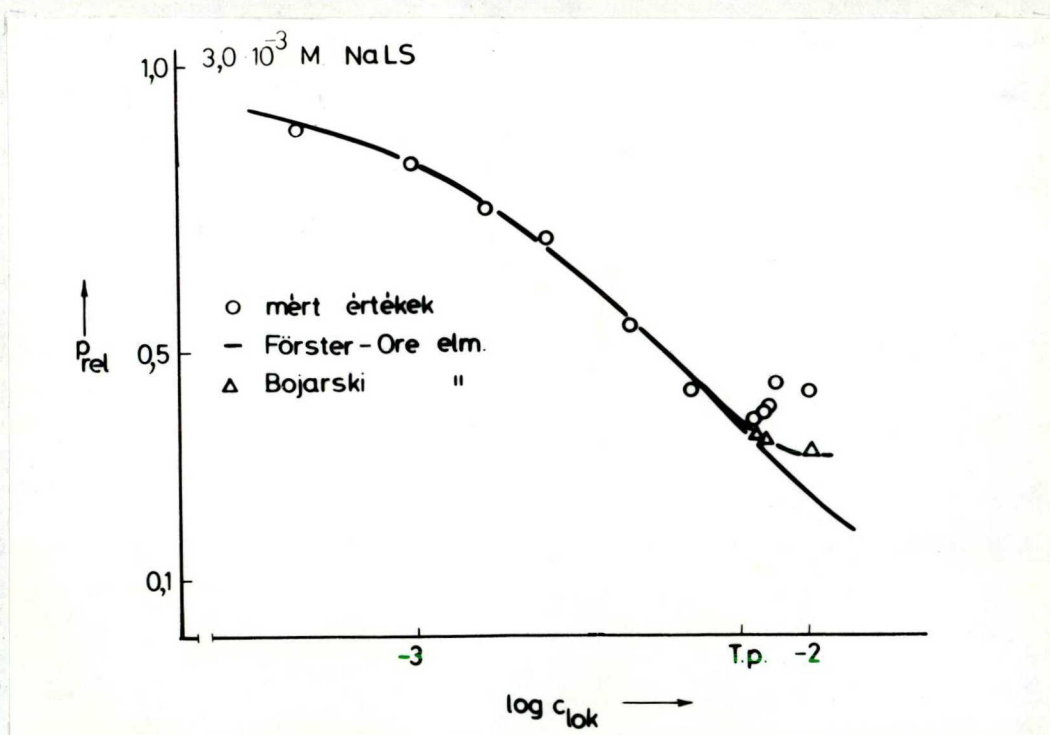
Koncentrációs depolarizációs görbék különböző detergens koncentrációknál

Kísérleti adatainkat háromféle elméleti görbéhez illesztettük. Mindegyiknél a

$$\frac{p}{p_0} = \frac{3 \eta_a / \eta}{3 - (1 - \eta_a / \eta) p_0} \quad (7.11)$$

kifejezést alkalmaztuk, az η_a / η -t pedig a Förster-Ore (3.15), a Kowski $\left(\gamma = \sqrt{\frac{\eta}{\eta_0}} \frac{c}{c_0} \right)$ és a Bojarski (3.18) el-

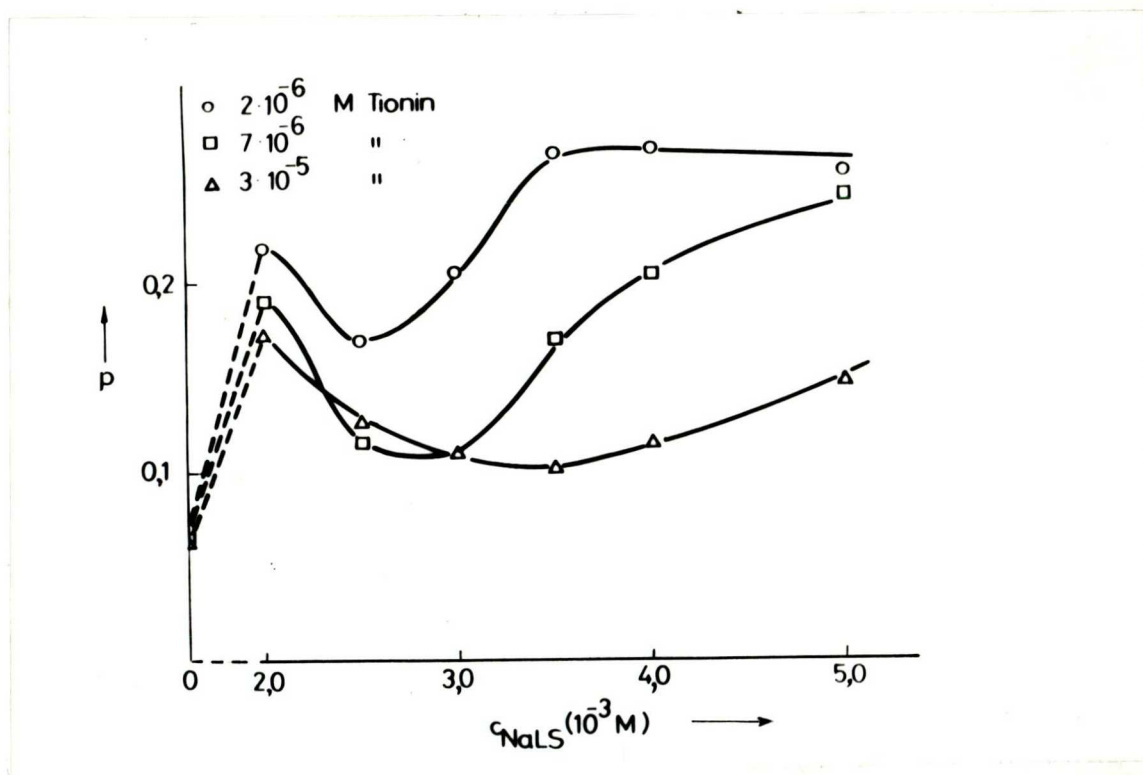
mélet alapján számoltuk. Az illesztés hasonlóan történt, mint a relatív hatásfok esetén (a program vázlata a függelékben található), γ -t kifejeztük az $x \cdot k(\lambda)$ segítségével, x -et változtatva számítógépes program segítségével megkerestük a legjobban illeszkedő görbéket. Az x értékéből pedig kiszámítottuk a lokális koncentráció és a V_{mic} értékeket. A 19. ábrán a $3 \cdot 10^{-3} M$ NaLS esetén mért p/p_0 -kat valamint a legjobban illeszkedő elméleti görbéket mutatjuk be. Mint az várható volt, a nem túl nagy lokális koncentrációk esetén mindhárom elmélet kb. egyformán jól írja le a kísérleti eredményeket. A legnagyobb



19. ábra

A mért koncentrációs depolarizációs görbék illesztése
a különböző elméletekhez

koncentrációknál viszont a legegyszerűbb feltételekből kiinduló Förster-Ore elmélettől legnagyobb az eltérés. Az, hogy ezen a szakaszon a mért pontok a Bojarski elméletből adódónál is nagyobbak, a relatív hatásfokhoz hasonlóan az aggregátumok hatásának tulajdonítható. A polarizációs fok változását a detergens koncentráció függvényében láthatjuk a 20. ábrán. Kis detergens koncentrációnál a p értéke nagyobb, mint a vizes oldatban,



20. ábra

A polarizációs fok változása a detergens koncentráció függvényében

a detergens mennyiségét növelve p értéke csökken majd egy minimum után újra emelkedik és telítést ér el. A festék koncentrációt növelve a minimum helye és a telítési szakasz a nagyobb detergens koncentrációk felé tolódik el. Ezek lényegében fordított irányban haladó depolarizációs görbék, ugyanis a detergens koncentráció növelésével a lokális koncentráció állandóan csökken. A görbe értelmezéséhez fel kell tenni, hogy a rendszereink esetén a c.m.c. alatt is vannak jelen micellák - amit az abszorpciós és a relatív hatásfok mérések eredményei is alátámasztanak. A kis detergens koncentrációknál látható nagy p értékeket a nagy lokális koncentráció és az aggregátumok jelenléte eredményezi. A görbék minimuma és telítési szakasza a festék koncentráció növelésével azért tolódik el, mert több festék esetén több detergens kell ugyanakkora lokális koncentráció eléréséhez.

7.4. A festék-detergens rendszer lényeges paraméterei

Ebben a fejezetben mérési eredményeinkből a micella-festék rendszer felépítésére kapott adatokat foglaljuk össze. Mint említettük, a koncentrációs kioltási és depolarizációs görbék illesztéséből a monomer festék molekuláknak a micellákban kialakult lokális koncentrációja, valamint a bekonzentrálódás mértéke meghatározható. Mivel a különböző elméletek alapján számolt értékek jól egyeztek, ezek átlagát vettük. A 4. táblázat második oszlopa a törésponti lokális koncentrációkat tünteti fel a különböző detergens koncentrációk esetén.

C_{NaLS} $\times 10^3$ M	C_{tp} $\times 10^3$ M	R_{max} ° A	$W_{r,max}$	V_o/V_{mic} $\times 10^{-2}$	V_{mic} ml	V_e $\times 10^{18}$ ml
3,0	6,85	36,8	0,81	6,54	1,54	6,5
3,5	5,50	38,2	0,75	3,48	2,91	5,6
4,0	6,04	39,7	0,70	2,23	4,57	6,4
5,0	5,02	40,0	0,70	1,46	7,51	6,7

4. táblázat

Látható, hogy ezek a detergens koncentrációtól függetlennek tekinthetők. Tehát az abszorpciós tulajdonságokban bekövetkező erőteljes változások új sávok megjelenése a detergens mennyiségétől függetlenül ugyanakkora lokális koncentrációnál kezdődnek. Ezek alapján nyilvánvaló, hogy rendszereink tulajdonságait alapvetően a micellákba beépült festék molekulák lokális koncentrációja határozza meg. A táblázat következő oszlopa a legnagyobb festék koncentrációnál a micellákban kialakuló, a monomerekre vonatkozó átlagos molekula távolságokat tartalmazza.

Az átlagos molekula távolság ismeretében kiszámíthatjuk a monomer molekulák között kialakuló energiaátadás hatékonyságát. Tekintsünk egy gerjesztett állapotban

levő monomer molekulát és a következő kioltó folyamatokat:

- a, belső kioltás; gyakorisága n_q
- b, fluoreszcencia; " n_f
- c, energiaátadás; " n_r

Ezek közül csak az utolsó függ a szomszédos molekulák távolságától. A Förster-féle mechanizmus szerint:

$$n_r = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (7.12)$$

ahol τ_0 a donor csillapodási ideje akceptor hiányában, azaz

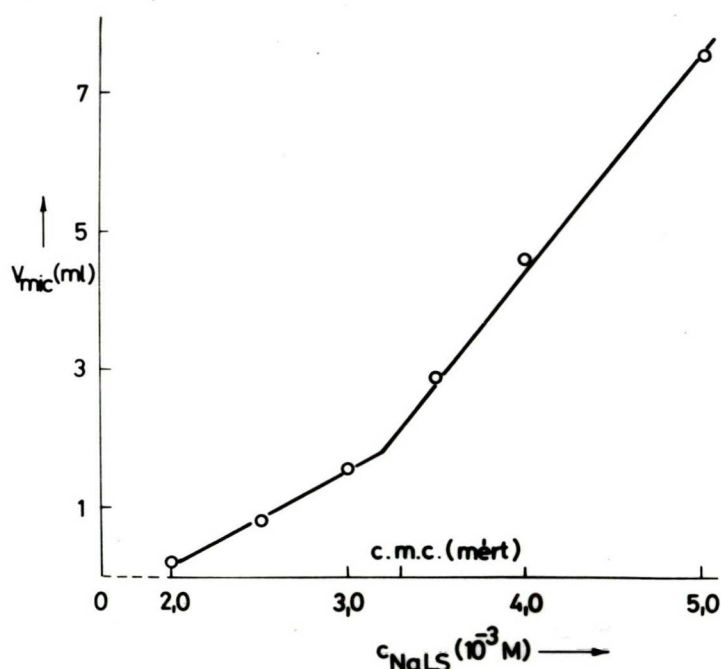
$$\frac{1}{\tau_0} = n_f + n_q. \quad (7.13)$$

Az induktív rezonanciás energiaátadás W_r valószínűsége:

$$W_r = \frac{n_r}{n_q + n_f + n_r} = \frac{(R_0/R)^6}{1 + (R_0/R)^6} \quad (7.14)$$

A 4. táblázat 4. oszlopában feltüntetett adatok szerint maximálisan mintegy 75-80%-os hatékonyságu energiaátadás jöhet létre rendszereinknél. Kiszámítottuk továbbá az oldat és a benne levő összes micella térfogatának arányát, ez egyben megadja a festék bekonzentrálódásának mértékét is. Ebből könnyen meghatározható az 1 liter

oldatban levő micellák összes térfogata is. Ezeket az adatokat a 21. ábrán is bemutatjuk. A 2×10^{-3} , 2.5×10^{-3} M NaLS koncentrációk esetén a V_{mic} -át azzal a feltételezéssel számoltuk ki, hogy a törésponti lokális koncentráció a detergens mennyiségétől valóban független.



21. ábra

Az összmicella térfogat függése a NaLS koncentrációjától. Látható, hogy a micellák mennyisége a detergens koncentrációval arányosan nő, kezdetben lassan, majd egy töréspont után jóval gyorsabban. A töréspont értéke kb. 3.2×10^{-3} M-nél van, ami jól egyezik a vezetőképességi mérésekből adódó c.m.c.-vel 3.3×10^{-3} M. Ez az eredmény összhangban van a

micellás oldatokról más forrásokból szerzett ismereteinkkel, és azt jelenti, hogy mérési, számolási módszereink nem tartalmaznak elvi hibát. LEHOCZKI /53/ számításai alapján ismert az egyes detergens koncentrációknál az oldatban levő micellák száma, ezeket az adatokat felhasználva a V_{mic} értékeinkből kiszámítottuk a micellák egyedi térfogatát. Az eredményeket a 4. táblázat utolsó oszlopában találhatjuk, látható, hogy az egyedi micella térfogat a detergens koncentrációtól gyakorlatilag függetlenül kb. 6×10^{-18} cm³-nek adódott. A Perrin-Ljovsin formulából számolt 9.1×10^{-21} cm³ ennél jóval kisebb, így nyilvánvaló, hogy a festék molekulák nincsenek a micellában szorosan rögzítve, hanem attól függetlenül is képesek rotációt végezni, így kapjuk a viszonylag kis értéket a festék molekula hidrodinamikai térfogatára.

8. AZ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA

1. Kidolgoztunk egy eljárást a detergens oldatokban jelenlevő micellák V_{mic} térfogatának meghatározására. Az abszorpciós spektrumok felbontása ugyanis - közvetve - jó lehetőséget ad arra, hogy a komponensek ismeretében meghatározzuk a detergens micellák térfogatát. Ezen eredményünk nemzetközi konferenciákon ismertetésre került /63/, /64/.
2. A koncentrációs kioltási- és depolarizációs görbékéből - számítógépes illesztési eljárások segítségével - meghatároztuk a micellákba beépült festékmolekulák lokális koncentrációját. Eredményeink megerősítik azt, hogy a lokális koncentráció - a detergens koncentrációtól függően - 2-3 nagyságrenddel meghaladja a rendszer bemért koncentrációját. Számításaink szerint a legnagyobb lokális koncentrációknál 35-40 Å átlagos molekula távolság alakul ki a micellán belül. Ennek megfelelően az energiaátadás hatékonysága mintegy 75-80%, amely összhangban van a korábban publikált eredményekkel.
3. Kimutattuk, hogy a festék-detergens rendszerek esetén kísérletileg kapott koncentrációs kioltási- és depolarizációs görbék jól értelmezhetők a rendszerben jelenlevő dimerek és aggregátumok hatását is figyelembe vevő BOJARSKI-féle elmélettel.
4. A PERRIN-LJOVSIN-féle összefüggés alkalmazásával kiszámítottuk az egyetlen tionin molekulával "együttforgó"

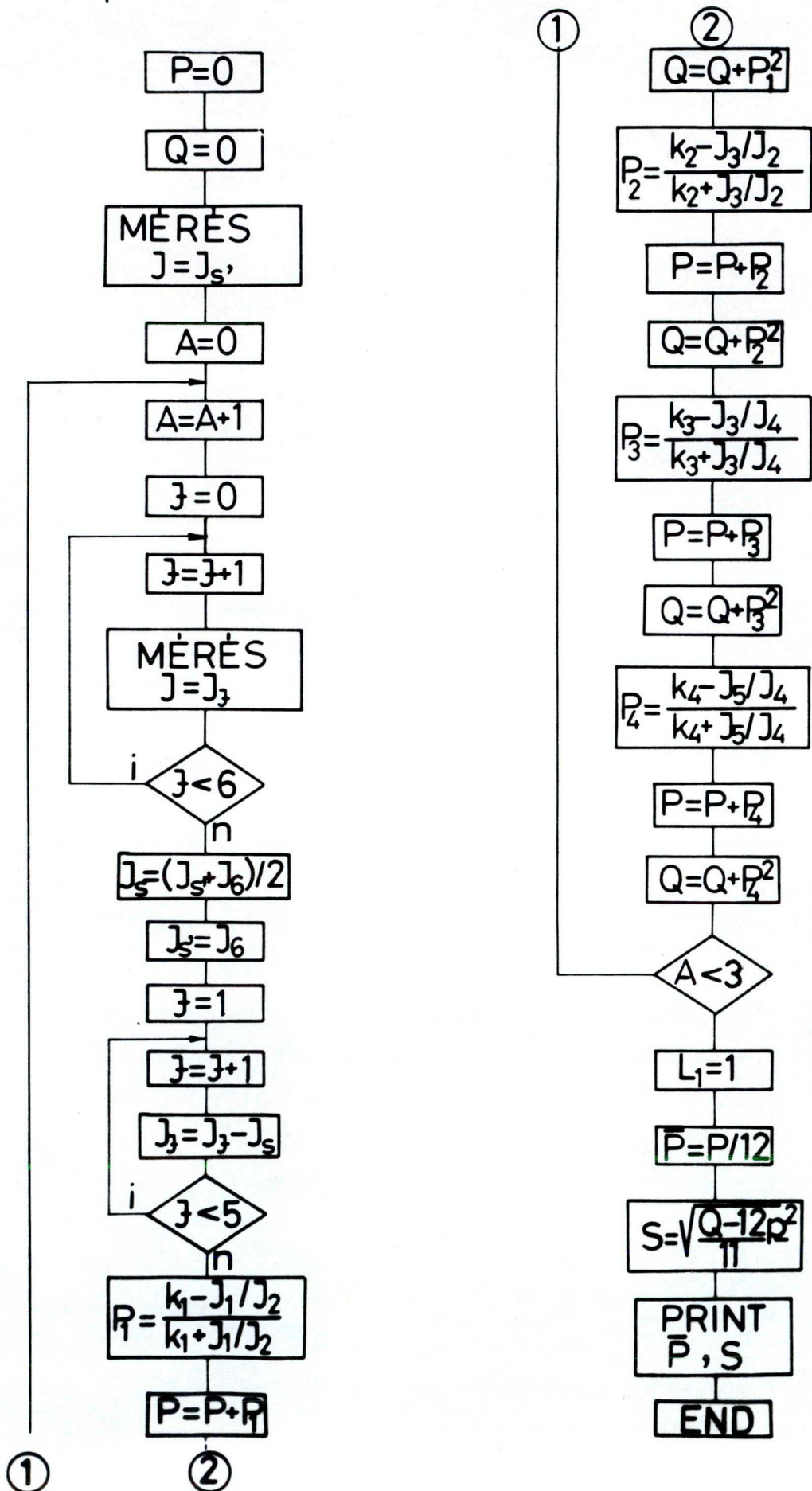
hidrodinamikai térfogatot. Ez a micella-térfogatnál kisebbnek adódott, ami arra utal, hogy a festék molekulák csak részben lehetnek rögzítve a micellákban.

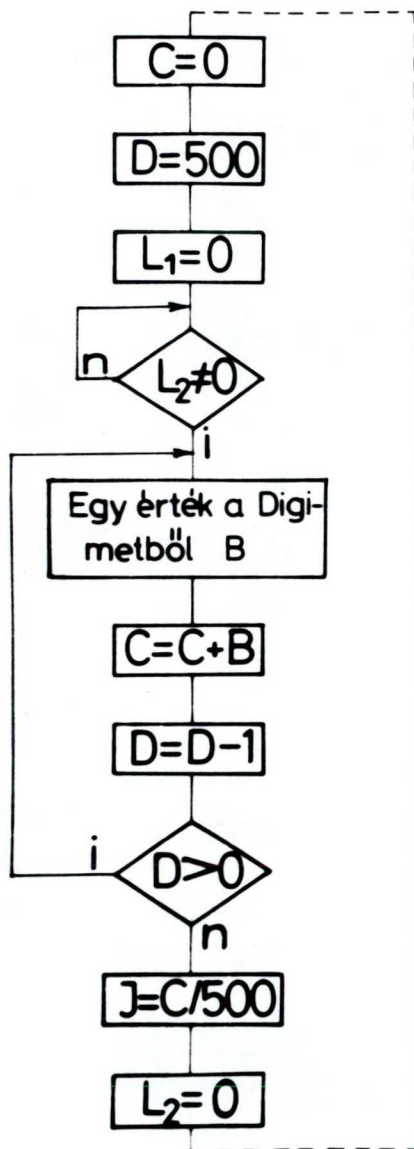
5. Eredményeink arra utalnak, hogy a vizsgált rendszerek strukturája, spektrális tulajdonságai és a bennük kialakuló festék koncentráció nagyon hasonló a fotoszintetizáló rendszerekéhez, így modellünk jól alkalmazható az in vivo rendszerekben végbemenő energiaátadási folyamatok leírására.

6. A polarizációs fok mérések elvégzéséhez, és a kísérleti eredmények közvetlen kiértékeléséhez felépítettünk egy számítógépes polarizációs fok mérő berendezést. És kidolgoztunk egy a kísérleti adatok közvetlen kiértékelését lehetővé tevő számítógépes programot.

9. FÜGGELEK

A polarizációs fok mérések programvázlata





MÉRÉS

A a mérősorozatok száma

B egy mért adat

$C = \sum B$

D a mért adatok száma

J_i átlag intenzitás

J a mérések száma egy sorozatban

k_i konstansok

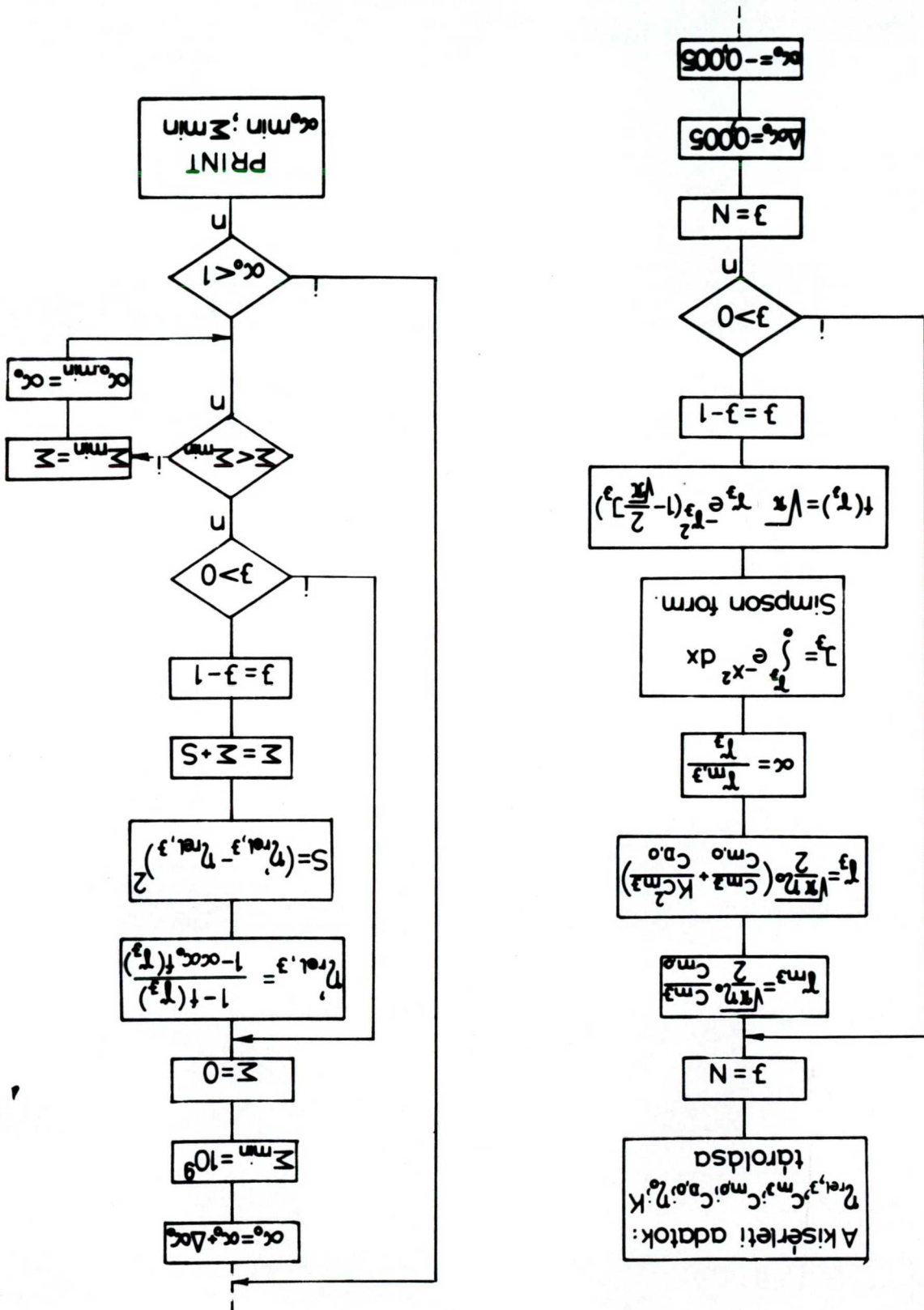
$L_i = 0$ i lámpa sötét

$L_i = 1$ " világít

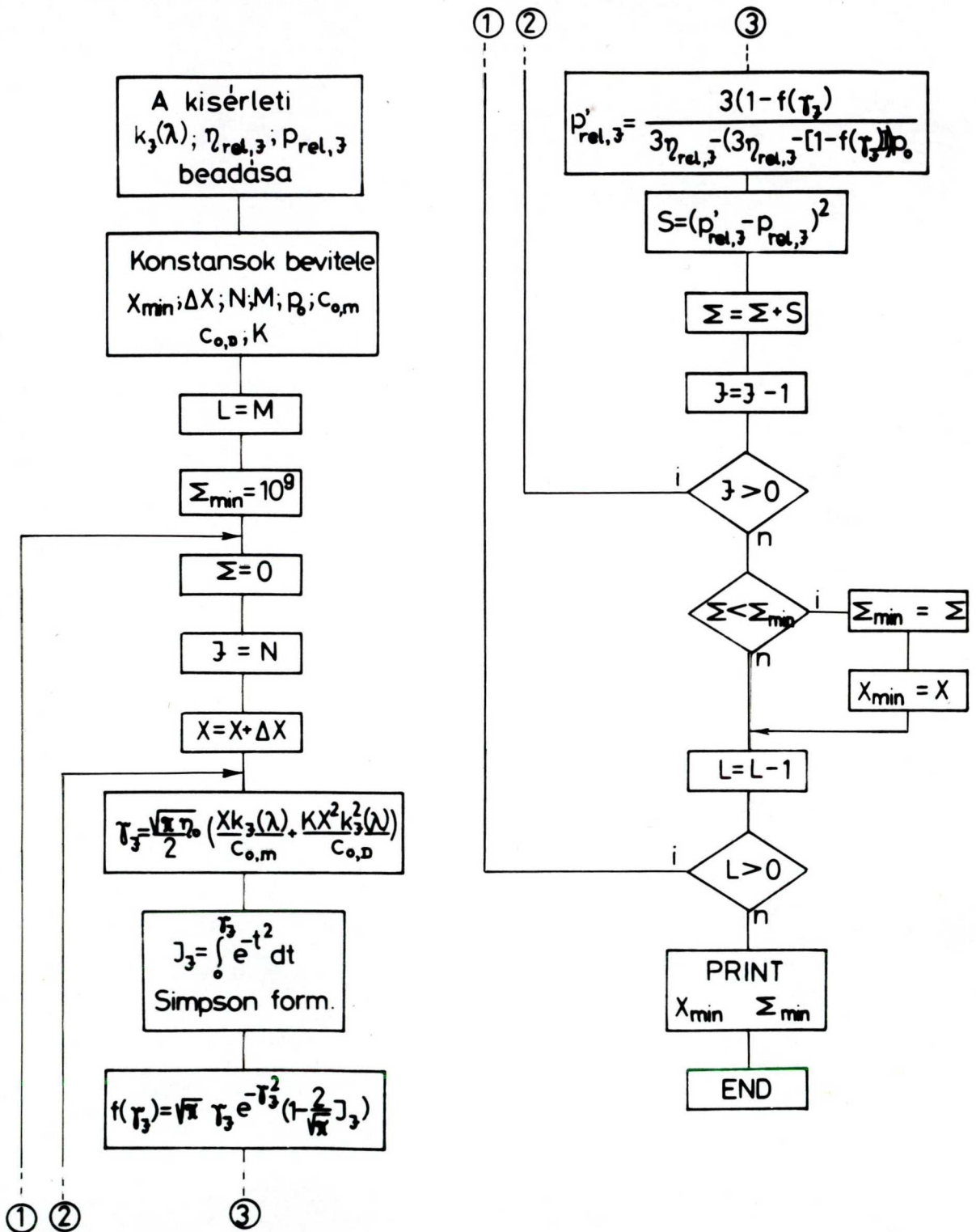
$P = \sum P_i$

$Q = \sum P_i^2$

S a szórás



A koncentrációs depolarizációs görbék illesztése



M: a kísérleti pontok száma egy görbe esetén
N: az X értékek száma

Ezúton mondok köszönetet Dr. Szalay László professzornak a Biofizikai Intézet, Dr. Ketskeméty István professzornak a Kisérleti Fizikai Intézet, Dr. Krámlí András professzornak az Orvosi Vegytani Intézet vezetőinek, hogy a disszertáció elkészítéséhez szükséges méréseket intézeteikben elvégezhettem.

Köszönettel tartozom Dr. Hevesi János docensnek, Dr. Bálint Erzsébet adjunktusnak és Dr. Marek Nándor adjunktusnak, amiért munkámat mindvégig figyelemmel kísérték, és hasznos tanácsokkal láttak el a mérések valamint a disszertáció összeállítása során.

Külön szeretnék köszönetet mondani Dr. Gilde Ferenc docensnek az Elméleti Fizikai Intézet vezetőjének, amiért lehetővé tette számomra, hogy a témával foglalkozhassak.

Felhasznált irodalom

- /1/ Emerson, R., W. Arnold: J. Gen. Physiol. 15, 391,
/1932/
- /2/ Emerson, R., W. Arnold: J. Gen. Physiol. 16, 191,
/1932/
- /3/ Kok, B., W. Gatt: Plant Physiol. 35, 802, /1960/
- /4/ Katz, J. J.: Naturwiss. 60, 130, /1973/
- /5/ Förster, Th.: Comprehensive Biochemistry Vol. 22
Bioenergetics, Elsevier, Amsterdam /1967/
- /6/ Förster, Th.: Modern Quantum Chemistry, Istanbul
Lectures, Vol. 3. p.93 Acad. Press
New York /1966/
- /7/ Rabinowitch, E., L. F. Epstein: J. Am. Chem. Soc.
63, 69, /1941/
- /8/ Förster, Th.: Ann. Physik 2, 55, /1948/
- /9/ Förster, Th.: Z. Naturforsch. 4a, 321, /1949/
- /10/ Galanin, M. D.: Zs. Exp. Teor. Fiz. 28, 485, /1955/
- /11/ Dexter, D. L.: J. Chem. Phys. 21, 836, /1953/
- /12/ Marx, Gy.: Kvantummechanika Műsz. Kiad. Budapest
/1971/
- /13/ Pitzer, K. S.: Quantum Chemistry, Constable and Co.
London /1953/
- /14/ Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. 179, 666, /1962/
- /15/ Förster, Th.: Z. Naturforsch. 2b, 174, /1947/
- /16/ Förster, Th.: Disc. Far. Soc. 27, 7, /1959/

- /17/ Bojarski, C., J. Domsta: Acta Phys. Hung. 30,
145, /1971/
- /18/ Bojarski, C., J. Dudkiewicz, A. Buyko: Acta Phys.
et Chem. Szeged, 20, 267, /1974/
- /19/ Dudkiewicz J.: Acta Phys. Polon. A49, 239, /1976/
- /20/ Jablonski, A.: Acta Phys. Polon. 13, 175, /1954/
- /21/ Gaviola, E., Pringsheim, P.: Z. Phys. 24, 24,
/1924/
- /22/ Perrin, J.: 2^{me} Cons. Chim. Inst. Intern. Solvay
322, /1925/
- /23/ Vavilov, Sz. I.: Zs. Exp. Teor. Fiz.: 13, 13,
/1943/
- /24/ Ore, A.: J. Chem. Phys. 31, 442, /1959/
- /25/ Feofilov, P., P. Szvesnyikov: J. Phys. USSR 3,
493, /1940/
- /26/ ~~Kawski~~, A.: Naturforsch. 18a, 961, /1963/
- /27/ Szalay, L.: Ann. Phys. 14, 221, /1964/
- /28/ Duysens, L.N.M.: Progr. Biophys. Mol. Biol. 14,
1 /1964/
- /29/ Porter, G., G. Strauss: Proc. Roy. Soc. London
A295, 1 /1966/
- /30/ Rabinowitch, E.: Tr. V. Mezsdunar. Biochim. Szimpoz,
VI. IAN SzSzSzR Moszkva /1962/
- /31/ Arnold, W., E. S. Meek: Arch. Biochem. and Biophys.
60, 82, /1956/
- /32/ Robinson, G. W.: Brookhaven Symp. Biol. 19, 16,
/1967/
- /33/ Litvin, F. F., B. A. Guljajev: DAN SzSzSzR 169,
1187, /1966/

- /34/ Kocsondi, A.: Modellmódszer, Akad. Kiad. Budapest
/1976/
- /35/ Gurinovics, G. P., A. N. Szevcsenko, K. N. Szolovjev
" Szpektroszkopija hlorifilla i rodst-
vennüh szoedinej " izd Nauka i Techniki,
Minszk /1968/
- /36/ Szalay, L., G. S. Singhal, E. Tombácz, L. Kozma:
Acta Phys. Hung. 34, 341, /1973/
- /37/ Dimant, M., J. Aghion: Eur. J. Biochem. 52, 510,
/1975/
- /38/ Cellarius, R.A., D. Mauzerall: Biochim. Biophys.
Acta 112, 235, /1966/
- /39/ Zenkevics, E. I., A. P. Loszev, G. P. Gurinovics:
Mol. Biol. 6, 824, /1972/
- /40/ Lehoczki, E.: Kandidátusi értekezés, Szeged /1976/
- /41/ Singhal, G. S., E. Rabinovitch, J. Hevesi:
Photochem. Photobiol. 11, 531, /1970/
- /42/ Bálint, E., E. Lehoczki, J. Hevesi: Acta Phys. et
Chem. Szeged 17, 15, /1971/
- /43/ Lehoczki, E., E. Bálint, J. Hevesi: Zs. Prik. Spektr.
16, 97, /1972/
- /44/ Batta, L.: Polyadékkristályok **KFKI** /1972/
- /45/ Naogaru Sata, Kiyaki Ryuzyo: Bull. Chem. Soc.
Japan 26, 177, /1955/
- /46/ Hartley, G. S.: "Aqueous Solution of Paraffin Chain
Salts" Hermann Paris /1936/
- /47/ Hartley, G. S.: Kolloid Z. 88, 22, /1939/

- /48/ McBain, J. W.: "Colloid Science" Heath, Boston
/1950/
- /49/ McBain, J. W.: "Solubilization and Other Factors
in Detergent Action in Advances in Colloid
Science" E. O. Kramers ed. 1 124 Interscience
New York
- /50/ Hess, K., W. Philippoff, H. Keiss: Kolloid Z. 88,
40, /1939/
- /51/ Winsor, P. A.: Chem. Rev. 68, 1, /1968/
- /52/ Corrin, M. L., W. D. Harkins: J. Chem. Phys. 14,
641, /1946/
- /53/ Lehoczki, E., J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged
1-2, 11, /1972/
- /54/ Fok, M. B.: Trudü Inst. Fiz. Akad. Nauk. SzSzSzR
59, 3, /1972/
- /55/ Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen
Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen
/1951/
- /55a/ Ketskeméty I., L. Kozma, E. Farkas: Acta Phys. et
Chem. 1-2, 7, /1970/
- /56/ Budó Á., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung. 7, 207,
/1957/
- /57/ Jánossy, L.: A mérési eredmények kiértékelésének
elmélete és gyakorlata, Akad. Kiadó Budapest
/1968/
- /58/ Misuhiko Hido, Teruku Sanuki: Bull. Chem. Soc.
Japan 43, 229, /1970/

- /59/ Rózsa, Zs.: Doktori disszertáció Szeged, /1973/
- /60/ Német, B.: Diplomamunka Szeged, /1972/
- /61/ Bálint, E., E. Lehoczki: IV. Int. Biophys. Congress
Moszkva /1972/
- /62/ Ljovsin, V. I.: "Folyékony és szilárd anyagok foto-
lumineszcenciája" 145-147. o. Akad. Kiadó
Budapest /1956/
- /63/ Bálint, E., J. Hevesi, I. Vass: Abstracts of II.
Konference on Luminescence, p. 33, Szeged
/1976/
- /64/ Hevesi, J., E. Bálint, E. Lehoczki, I. Vass:
Abstrats of VII. Int. Congress on Photo-
biol., p. 288, Róma /1976/

